

# **Neue organometallisch substituierte Alkine, Alkene und Metallacyclen**

-

## **Anwendung der Multikern-NMR-Spektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
an der Fakultät für  
Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Peter Thoma**

(Diplom-Chemiker)

geboren in Alzenau i. Ufr.

---

Bayreuth 2010

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung der Arbeit: 15.12.2010

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 04.03.2011

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. H. G. Alt	Vorsitzender
Prof. Dr. B. Wrackmeyer	1. Gutachter
Prof. Dr. K. Seifert	2. Gutachter
Prof. Dr. P. Rösch	

Diese Arbeit wurde in der Zeit von 14. Dezember 2006 bis 15. Dezember 2010 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

**Herrn Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer**

für die Überlassung des interessanten Themas, die stets freundliche und wohlwollende Betreuung und Unterstützung während der synthetischen Arbeiten und der Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren. Des Weiteren für die Unterstützung bei den quantenmechanischen Rechnungen.

Bedanken möchte ich mich bei **Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe** für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes.

Weiterhin bedanken möchte ich mich auch bei **Dipl. Chem. Tobias Bauer, Dr. Christian Döring, Dr. Germund Glatz, M. Sc. Isabelle Haas** und **Dr. Wolfgang Milius** für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und die Hilfsbereitschaft beim Aussuchen und Präparieren geeigneter Kristalle, ebenso wie die Diskussion der erhaltenen Daten.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Labor- und Arbeitsgruppenkollegen **Dr. Ezzat Khan, Dr. Elena Klimkina, Prof. Dr. Elias Molla, Dipl. Chem. Christine Schödel** und **Dr. Khadija Shahid** für wertvolle Tipps und Gespräche fernab der Chemie.

Für die Unterstützung bei der Aufnahme von NMR-Spektren, deren Diskussion und wertvolle Tipps bei präparativen Arbeiten möchte ich **Dr. Thomas Schmalz** und **Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer** besonderen Dank zukommen lassen.

Großer Dank gilt auch allen weiteren Mitarbeitern der AC II (besonders **Julian, Matze** und **Tanja**) für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe jeglicher Art; insbesondere sind hier **Walter Kremnitz** und **Marlies Schilling** zu erwähnen.

Dank gilt den MitarbeiterInnen in **Mechanik, Chemikalienausgabe/-einkauf** und vorallem **Glasbläserei** und **Elektronik-Werkstatt**, sowie **Dr. Ulrike Lacher** in der Zentralen Analytik für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren und **Dipl. Chem. Tamara Ackermann** am Lehrstuhl OC I für die Unterstützung bei der Messung vieler IR-Spektren.

Besonders danken möchte ich meinen Hauptpraktikanten **Dipl. Chem. Josef Hausner, Maria Motschmann, Maximiliane Schumm, Simone Paff, Tanja Spörlein** und **Dipl. Chem. Steffanie Wunder**, die sehr stark an synthetischen Arbeiten beteiligt waren.



Besonderer Dank gilt auch **Dipl. Chem. Katrin Schumann** (IMTEK, Uni Freiburg) für einige interessante und teils aufmunternde Gespräche, die meine Sichtweisen besonders beeinflusst haben.

Herrn **Sven Elsner** möchte ich für die Beratung und Hilfe bei einigen PC-Problemen danken.

Zusätzlicher Dank ist all meinen Freunden und Bekannten in und außerhalb der Uni - insbesondere den Mitgliedern der **Memerscher Hax'nschwinger** und des **Wild Aerobic** - zuzusprechen, die ein hervorragendes Leben außerhalb des Universitätsalltages ermöglichten.

Ich danke der Privatbrauerei **Rothenbach** (Aufsess), der Familienbrauerei **Krug** (Breitenlesau) und der Brauerei **Schlappeseppel** (Großostheim) für ihre hervorragenden Biere.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner gesamten Verwandtschaft - besonders bei meinen Eltern **Burkhard** und **Hannelore Thoma** und meinem Bruder **Andreas** - bedanken, dafür, dass sie auch während meiner Doktorarbeit ein Ruhepol waren, zu dem ich immer wieder zurückkehren konnte.

*Die Wissenschaft sucht nach einem Perpetuum mobile.*

*Sie hat es gefunden: Sie ist es selbst.*

Victor Hugo 1863

*You see I raise a toast to all of us  
You're bustin' your ass every day  
If wantin' the good life is such a crime  
Lord then put me away  
Here's to ya*

*Don't need nothin' but a good time  
How can I resist  
Ain't lookin' for nothin' but a good time  
And it don't get better than this*

Poison 1991



*Im Gedenken an unseren Freund und  
Kommilitonen Andreas Spörl*

*★16.02.1982*

*†29.05.2005*

*Für all die wichtigen Personen in meinem Leben*



## Abkürzungsverzeichnis

---

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
APT	<b>A</b> ttached <b>P</b> roton <b>T</b> est
Aufl.	Auflage
Ausb.	Ausbeute
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
Bn	Benzyl, $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
Bu	Butyl, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<sup>t</sup> Bu	tertiär-Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<sup>n</sup> BuLi	n-Butyllithium, $\text{Li}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
°C	Grad Celsius
Cp	Cyclopentadienyl $\eta^1$ - oder $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
d	Tag(e)
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
DFT	<b>D</b> ichtefunktionalitätstheorie
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$
Fc	Ferrocenyl $-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$
COSY	<b>C</b> orrelated <b>S</b> pectroscopy
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
HMBC	<b>H</b> eteronuclear <b>M</b> ultiple <b>B</b> ond <b>C</b> orrelation
HSQC	<b>H</b> eteronuclear <b>S</b> ingle <b>Q</b> uantum <b>C</b> oherence
h	Stunde(n)
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite (NMR)
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
I	Kernspin
INEPT	<b>I</b> nsensitive <b>N</b> uclei <b>E</b> nhanced by <b>P</b> olarization <b>T</b> ransfer
in Vorb.	in Vorbereitung
IR	Infrarot
<sup>n</sup> J(X,Y)	Kopplungskonstante zwischen den Kernen X und Y über n Bindungen
K	Kelvin, reduzierte Kopplungskonstante (NMR)

## Abkürzungsverzeichnis

---

LDA	Lithiumdiisopropylamid $\text{LiN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$
m	Multiplett (NMR)
M	Molekulargewicht [g/mol]
Me	Methyl $-\text{CH}_3$
mg	Milligramm
$\mu\text{g}$	Mikrogramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
$\mu\text{L}$	Mikroliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
n.o.	not observed (nicht beobachtet)
NMR	<b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance
NOE	<b>N</b> uclear <b>O</b> verhauser <b>E</b> ffect
Oct	Octyl, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
p- <i>F</i> -Bn	para-Fluoro-Benzyl, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$
Ph	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
pm	picometer
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<sup>n</sup> Pr	n-Propyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
$\rho$	Dichte [g/mL]
R	Organylrest
RT	Raumtemperatur
S.	Seite(n)
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Zers.	Zersetzung

Zahlen

Dezimalstellen sind durch . getrennt

Die Kopplungskonstanten werden wie folgt angegeben:

[ ]  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}, ^2\text{H}, ^1\text{H}$ )

| |  $^nJ(^{29}\text{Si}, X)$  ( $X = ^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ )

|| ||  $^nJ(^{19}\text{F}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ )

//  $^nJ(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$

[[ ]]  $^nJ(^{77}\text{Se}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ )

{ [ ] }  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ , berechnet aus der Halbwertsbreite des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals

[ { } ]  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ , erhalten aus quantenchemischen Rechnungen

Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen (in ppb) werden wie folgt angegeben:

{ }  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ )

< >  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ )

\ \  $^n\Delta^{1/2}\text{H}$  ( $X$ ) ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ )

Die Nummerierung der Elemente in den untersuchten Verbindungen entspricht nicht immer der IUPAC-Nomenklatur und wurde wegen der besseren Vergleichbarkeit gewählt.

## Inhaltsverzeichnis

---

1. Einleitung .....	1
1.1 Verbindungen des Zinns und deren Verwendung .....	1
1.2 Verbindungen des Bors und deren Verwendung .....	3
1.3 1,1-Organoborierung .....	5
2. Zielsetzung .....	9
3. Spezieller Teil .....	10
3.1 Zinnhalogenide .....	10
3.2 Borane .....	14
3.3 Alkinylstannane .....	21
3.3.1 Monoalkinylstannane .....	22
3.3.2 Dialkinylstannane .....	23
3.3.2.1 NMR-Spektroskopie .....	24
3.3.2.2 Kristallstrukturanalyse .....	33
3.3.2.3 Weitere Charakterisierungsmethoden .....	38
3.3.3 Gemischte Alkine .....	40
3.4 Organoborierung von Monoalkinylstannanen mit Trialkyl- und Triarylboranen .....	42
3.5 Organoborierung von Bisalkinylstannanen .....	51
3.5.1 Organoborierung mit verschiedenen Trialkyl- und Triarylboranen .....	51
3.5.1.1 Spezialfall - Die 1:1 Reaktionen .....	51
3.5.1.2 Reaktionen mit Überschuss an Boran .....	75
3.6 Folgereaktionen zur Organoborierung .....	79
3.6.1 Reaktion mit Isocyanaten und Isothiocyanaten .....	79
3.6.1.1 Reaktion von Stannolen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten .....	79
3.6.1.2 Reaktion von Gemischen aus Stannolen und 1,4-Stannabora- cyclohexa-2,5-dienen mit Isocyanaten .....	88
3.6.1.3 Reaktion von 1,4-Stannabora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-dienen mit Isocyanaten .....	90
3.6.2 Alkohololyse der erhaltenen Bicyclen .....	92
3.6.3 Isoselenocyanate und deren Reaktivität mit Stannolen .....	101
3.6.4 Reaktion von Stannolen mit Imiden und Bis(trimethylstannylacetylen) ...	104
4. Zusammenfassung .....	108
5. Summary .....	116
6. Experimenteller Teil .....	123
6.1 Arbeitsmethoden und Lösungsmittel .....	123



## Inhaltsverzeichnis

---

6.2 Ausgangssubstanzen.....	123
6.3 Instrumentelle Analytik .....	124
6.3.1 IR-Spektroskopie .....	124
6.3.2 Massenspektrometrie .....	125
6.3.3 Röntgenstrukturanalyse.....	125
6.3.4 NMR-Spektroskopie in Lösung.....	126
6.3.5 Schmelzpunktbestimmung .....	127
6.4 Bestrahlungsexperimente .....	127
6.5 Quantenmechanische Berechnungen.....	127
6.6 Synthesen .....	128
6.6.1 Monoalkinylstannane.....	128
6.6.2 Dialkinylstannane .....	130
6.6.3 Gemischte Alkine.....	140
6.6.4 Organoborierungsreaktionen von Monoalkinen.....	141
6.6.5 Organoborierungsreaktionen von Dialkinen .....	144
6.6.6 Darstellung von Bicyclen .....	157
6.6.7 Alkoholyse der erhaltenen Bicyclen.....	165
6.6.8 Weitere Umsetzungen .....	167
7. Literaturverzeichnis.....	169
8. Liste der Publikationen (bereits erschienen oder im Druck).....	186
9. Anhang .....	187

# 1. Einleitung

## 1.1 Verbindungen des Zinns und deren Verwendung

Das Element Zinn war schon seit dem Altertum vielfach in Verwendung und ist auch heute noch in seiner elementaren Form in Gebrauch.<sup>[1]</sup>

Dies rührt von seiner Beständigkeit an feuchter Luft, gegen Alkalilaugen und schwache Säuren her, weswegen es unter anderem als Material für Gebrauchsgegenstände und als Überzug anderer Metalle, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen (z.B. „Weißblech“ im Falle von Eisenblech), verwendet wird. Zusätzlich ist der Gebrauch von Zinn in verschiedenen Legierungen, wie Bronzen und Britanniametall für Gebrauchsgegenstände (Geschirr, Orgelpfeifen), ebenso wie Babbitt (hochbelastbares Lagermetall nach dem Metallurgen *L. Babbitt*) und für supraleitende Magneten ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) verbreitet.<sup>[1,2]</sup>

Der Name *Zinn* bzw. *tin* im englischen geht auf die althochdeutsche Bezeichnung *tin* zurück (verwandt mit dem althochdeutschen *zein* für Stab),<sup>[3]</sup> wohingegen das Elementsymbol *Sn* auf die lateinische Bezeichnung *stannum* (= Bucht)<sup>[4]</sup> zurückgeht. Zinn mit der Elektronenkonfiguration  $\{[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2\}$  gehört zu den Tetrelen, also den höheren Homologen des Kohlenstoffs und befindet sich mit einer natürlichen Häufigkeit von ca. 2.1 ppm in der Mitte der Häufigkeitsskala der Elemente.<sup>[2,5,6]</sup>

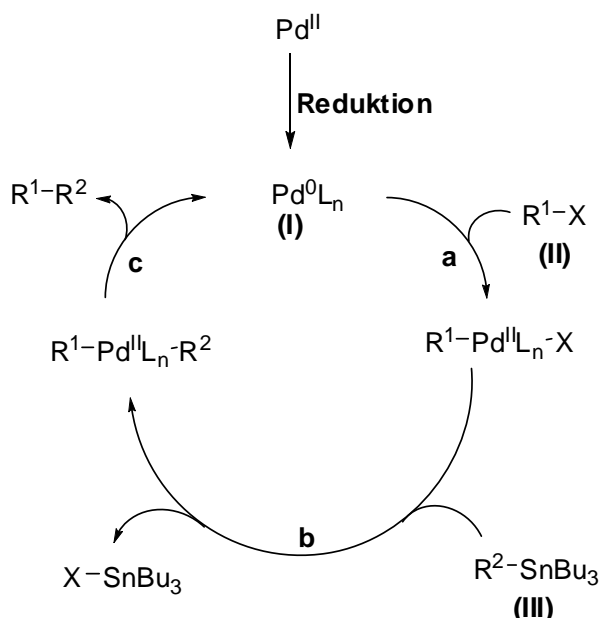
Zinn besitzt als einziges Element drei stabile Isotope mit ungerader Massenzahl und hat die meisten stabilen Isotope (10!) im gesamten Periodensystem.<sup>[1,7]</sup>

Die Elektronegativität liegt bei 1.72 (nach *Allred-Rochow*)<sup>[1,8]</sup> deutlich unter der vom Kohlenstoff (2.50). Diese Elektronegativitätsdifferenz beeinflusst maßgeblich die Chemie von Organozinn-Verbindungen aufgrund der negativen Polarisierung des Kohlenstoffs in Sn-C-Bindungen.

Schon 1849 war es *Frankland* gelungen die ersten zinnorganische Verbindung (unter anderem Diethyldiiodostannan)<sup>[9]</sup> herzustellen (eigentlich wollte er stabile organische Radikale erhalten).<sup>[9,10,11]</sup>

Die Chemie von Organozinn-Verbindungen ist vielfältig und in verschiedenen Werken ausführlich beschrieben.<sup>[12]</sup> So sind nicht nur unzählige organische Sn(IV)- sondern auch eine große Anzahl der Sn(II)-Verbindungen (Stabilisierung durch den Effekt des inerten Elektronenpaares) bekannt, von denen als erstes Diphenylzinn<sup>[13]</sup> schon vor über 90 Jahren beschrieben wurde. Dies hat sich allerdings als nicht korrekt erwiesen.

Besondere Beachtung innerhalb der organischen Synthese, findet besonders die, auch in großtechnischem Maßstab einsetzbare *Stille*-Kupplung (1978 durch *Stille* und *Milstein*).<sup>[14]</sup> Dabei wird eine Pd-Komplex-katalysierte **(I)** oxidative Aryl-Aryl-Kupplung zwischen einer  $sp^2$ -hybridisierten organischen **(II)** Halogenverbindung und einer Organozinn-Verbindung **(III)** durchgeführt (vgl. **Schema 1**).<sup>[15,16]</sup>



**Schema 1:** Katalysezyklus der *Stille*-Kupplung.<sup>[16]</sup> nach oxidativer Addition des Halogensubstrats **(II)** an die  $Pd(0)$ -Spezies **(I)** (a) wird in einem Transmetallierungsschritt (b) mit dem Triorganostannan **(III)** das Triorganozinnhalogenid abgespalten und nach der reduktiven Eliminierung der neu gebildeten Verbindung der Katalysator zurückgebildet (c).

Anwendung findet diese Kupplungsreaktion vor allem in der Synthese von Naturstoffen.<sup>[17]</sup> Weitere direkte Anwendungsgebiete von organischen Zinnverbindungen sind/waren als PVC-Stabilisatoren<sup>[18]</sup> und Antifouling-Mittel im Schiffsbau (2003 verboten).<sup>[19]</sup> Des weiteren konnte *Gielen* die Möglichkeit als Antitumormittel<sup>[20]</sup> und die damit verbundene Bio-Aktivität<sup>[21]</sup> aufzeigen.

Aufgrund dieser Bio-Aktivität sei hier darauf hingewiesen, dass alle Organozinn-Verbindungen als toxisch einzustufen sind,<sup>[22]</sup> wobei die Toxizität mit Verkleinerung der Reste R am Zinn und mit deren Anzahl zunimmt (maximale Toxizität für  $Me_3Sn^+$ -Kationen).<sup>[23]</sup> So liegt der  $LD_{50}$  oral bei Ratten für  $Me_3SnCl$  bei 12.6 mg/kg<sup>[24]</sup> ( $Bu_3SnCl$  129 mg/kg<sup>[25]</sup>), für  $Me_2SnCl_2$  bei 74 mg/kg<sup>[26]</sup> ( $Bu_2SnCl_2$  50mg/kg<sup>[27]</sup>) und für  $MeSnCl_3$  bei 1370 mg/kg<sup>[28]</sup> ( $BuSnCl_3$  1270mg/kg<sup>[29]</sup>). In Tierversuchen und Arbeitsunfällen<sup>[30]</sup> konnte gezeigt werden, dass Trimethylzinnverbindungen das lymphatische System und das zentrale Nervensystem beeinflussen.

Zur Charakterisierung neu synthetisierter Organozinn-Verbindungen kann, neben anderen Standardmethoden (wie IR, MS, Röntgenkristallographie) die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie <sup>[32]</sup> verwendet werden, da dieser Kern (neben  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{115}\text{Sn}$ ) den Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  und ein gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma(\gamma(^{119}\text{Sn}) = -10.0317 [10^7 \text{rad/Ts}])$  besitzt,<sup>[32]</sup> wobei die relative Empfindlichkeit beim ca. 25.6-fachen des  $^{13}\text{C}$ -Kerns liegt (kann durch entsprechende Messmethoden verbessert werden; siehe Experimenteller Teil).

## 1.2 Verbindungen des Bors und deren Verwendung

Erstmals von Gay-Lussac und Thenard 1808 hergestellt,<sup>[33,34]</sup> war das Element Bor erst nach 1892 durch Moisson in nahezu reiner Form zugänglich. Es ist bei erhöhten Temperaturen durch oxidierende Säuren angreifbar und wirkt bei sehr hohen Temperaturen als starkes Reduktionsmittel. Erst in der Schmelze wird es durch Alkalihydroxide unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung in Alkaliborate überführt.<sup>[1]</sup> Der englische Namensvorschlag *boron* stammt von Davy aufgrund seines Vorkommens *bor(ax)* und der Ähnlichkeit zum Kohlenstoff (*carb*)*on*.<sup>[2]</sup> Allgemein hin wird es oft als Nichtmetall bezeichnet, wobei es jedoch die Charakteristika eines Halbleiters besitzt. Neben der glasig-amorphen Form sind für Bor vier weitere allotrope kristalline Modifikationen bekannt.

Die Hauptvorkommen auf der Erde sind in den USA und der Türkei <sup>[2,34]</sup> als Borax  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und Kernit  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ca. 9 ppm in der Erdkruste) Als erster Vertreter seiner Gruppe gehört das Bor mit seiner Elektronenkonfiguration  $\{[\text{He}]2s^2 2p^1\}$  und der Elektronegativität nach Allred-Rochow von 2.01 zu den Trielen. Aus der Elektronenkonfiguration wird ersichtlich, dass das Bor nur mit 3 Elektronen kovalente 2e/2z-Bindungen ausbilden kann.

Dieses Elektronendefizit in Verbindungen erklärt auch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen und die allgemeine Lewis-Acidität von Bor-Verbindungen.

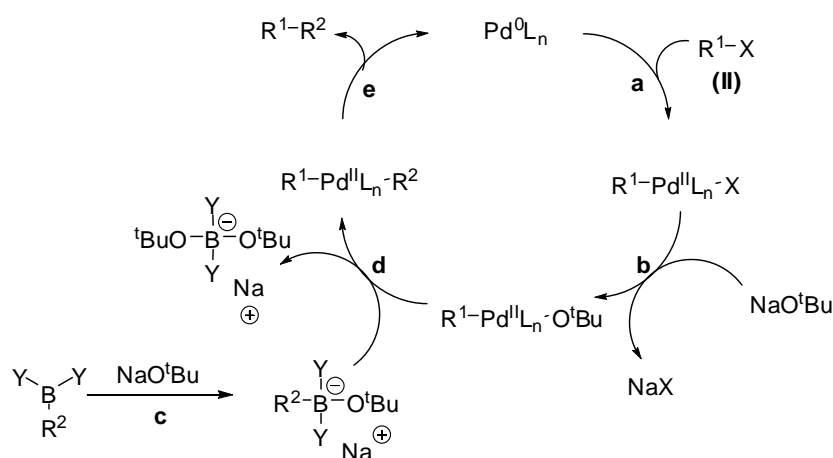
Die Chemie der Borverbindungen ist in Forschung und in Anwendungen äußerst vielfältig. Wurden Borane aufgrund ihrer hohen Verbrennungswärme als Treibstoffe diskutiert <sup>[35]</sup> aber wieder verworfen (aufgrund von Verbrennungsproblemen), so finden sich rein anorganische Bor-Verbindungen in Form von Keramiken in der Anwendung wieder.<sup>[36]</sup>

Weiterhin war <sup>[37]</sup> und ist <sup>[38]</sup> die Klasse der Borane und Carborane, wie auch der Organoborane <sup>[39]</sup> ein Feld, das sehr ertragreiche Ergebnisse für den Synthese-Chemiker liefert. Carborane werden (<sup>10</sup>B-angereichert da der Neutroneneinfangquerschnitt eine Million mal größer als bei <sup>11</sup>B ist)<sup>[1]</sup> in der Forschung zur Krebstherapie angewendet (BNCT).<sup>[40]</sup>

Bodyipy-Farbstoffe werden in der Forschung für organische Solarzellen angewandt.<sup>[41]</sup> Wohingegen in der Komplex-Chemie verschiedenste Borverbindungen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe genutzt werden <sup>[42]</sup> und erst vor kurzem ein stabiles B≡O-Fragment am Platin-Komplex stabilisiert wurde.<sup>[43]</sup>

Neben der Hydroborierung,<sup>[39]</sup> ist das Feld so genannter frustrierter Lewis-Säure-Basen-Paare (kurz FLP's)<sup>[44,45]</sup> eine sich immer weiter fortbildende und schnell entwickelnde Disziplin, v. a. im Bereich der Carbaborierung,<sup>[46]</sup> der H<sub>2</sub>-Aktivierung <sup>[45,47]</sup> und der CO<sub>2</sub>-Aktivierung.<sup>[45,48]</sup> Die letzten beiden Teilbereiche sind unter dem Schlagwort „Green Chemistry“ genauso zu finden, wie die Möglichkeit von H<sub>2</sub>-Speichern mittels Amin-Boran-Addukt (NH<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub>) und dessen reversibler Zersetzung.<sup>[49]</sup>

Die Bor-Chemie wurde schon mehrfach mit höchsten wissenschaftlichen Ehrungen bedacht. Den Nobelpreis erhielten 1976 *W. N. Lipscomb* <sup>[50]</sup> für strukturklärende und bindungstheoretische Arbeiten im Zusammenhang mit Boranen und 1979 *H. C. Brown*, (gemeinsam mit *Wittig*)<sup>[51,52]</sup> für die Anwendung der Organoborane in der organischen Synthese. Aktuell (2010) ist die Verleihung des Preises zu einem Drittel an *A. Suzuki* <sup>[53]</sup> zu nennen, für Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen (vgl. **Schema 2**).<sup>[54]</sup>



**Schema 2:** Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung,<sup>[54]</sup> nach oxidativer Addition des Halogensubstrats an die Pd(0)-Spezies (a) wird durch Base das Halogenid abstrahiert und gegen Alkoholat ausgetauscht (b), während durch überschüssige Base das Boronat-Anion gebildet wird (c). Danach erfolgt nach Transmetallierung (d) die reductive Eliminierung (e) mit der neu gebildeten Verbindung und der Katalysator wird zurückgebildet (e).

Auf diese Weise sind zum derzeitigen Stand der Technik Kupplungsreaktion mit Katalysatormengen von nur 0.001mol% möglich.<sup>[55]</sup>

Infolge der günstigen kernmagnetischen Eigenschaften des  $^{11}\text{B}$ -Kerns ( $I = 3/2$  ;  $\gamma(^{11}\text{B}) = 8.5847 \cdot 10^7 \text{ rad/Ts}$ ); hohe NMR-Empfindlichkeit<sup>[32]</sup> lassen sich  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen trotz des Quadrupolmoments gut zur Strukturaufklärung nutzen.<sup>[56]</sup>

### 1.3 1,1-Organoborierung

Wie schon eingangs erwähnt, sind Organoborane Elektronenmangel-Verbindungen, in denen das Bor mit seinem formal unbesetztem  $p_z$ -Orbital begierig nach zusätzlicher Elektronendichte sucht. Prinzipiell sind nicht nur die üblichen Lewis-Basen sondern alle „Zentren“ mit einem lokalen Elektronenüberschuß als Donoren denkbar.

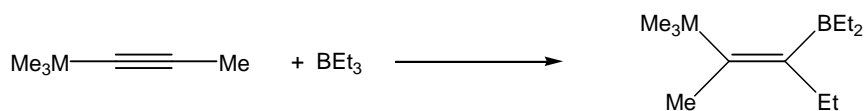
Gewöhnlich erweist sich die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in „einfachen“ Alkinen ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  oder  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ) als reaktionsträge oder sogar inert beim Angriff schwacher Elektrophile, wie z. B. von Triorganoboranen. Jedoch wird die Reaktivität drastisch erhöht, substituiert man einen oder beide Reste R und/oder R' durch elektropositive Substituenten (insbesondere Metalle der Gruppe 14). Die erste so genannte Organoborierung an Alkin-1-yl-metall-Verbindungen wurde 1976 von *Nöth* und *Wrackmeyer* für Bis(trimethylstannyl)ethin ( $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnMe}_3$ ) zunächst als 1,2-Addition beschrieben,<sup>[57]</sup> nachfolgend von *Wrackmeyer et al.* als 1,1-Organoborierung erkannt.<sup>[58]</sup>

Vergleichbare Reaktionen sind zu beobachten, wenn Komplexfragmente von Übergangsmetallen ( $\text{Pd}$ ,<sup>[59]</sup>  $\text{Hg}$ ,<sup>[59]</sup>  $\text{Ti}$ ,<sup>[60,61]</sup>  $\text{Pt}$  <sup>[61a]</sup>) als elektropositive Substituenten verwendet werden.

Der Bruch der  $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Bindung in Anwesenheit des Triorganoborans ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion, und es ist erwartungsgemäß eine Abhängigkeit der Reaktivität innerhalb der 14. Gruppe beobachtbar.<sup>[61]</sup>

Die Reaktion, wie sie in **Schema 3** beschrieben ist, hängt von der Polarität der  $\text{M}-\text{C}$ -Bindung ab und verläuft umso schneller je polarer diese ist. Die entsprechenden Alkylsubstituierten Alkine ( $\text{M} = \text{C}$ ) reagieren überhaupt nicht (vgl. **Tabelle 1**), während für die Alkynylsilane relativ drastische Bedingungen erforderlich sind ( $T \geq 95^\circ\text{C}$ ,  $\text{BEt}_3$  als Lösungsmittel). Viele Germane reagieren bereits bei RT innerhalb weniger Stunden (hier ist ein kurzes Aufheizen auf Siedetemperatur in Hexan

möglich), wohingegen für die entsprechenden Stannane und insbesondere Plumbane die Reaktion bei RT exotherm verläuft und in der Regel besser im Temperaturintervall von -78 - 23 °C kontrolliert werden sollte.

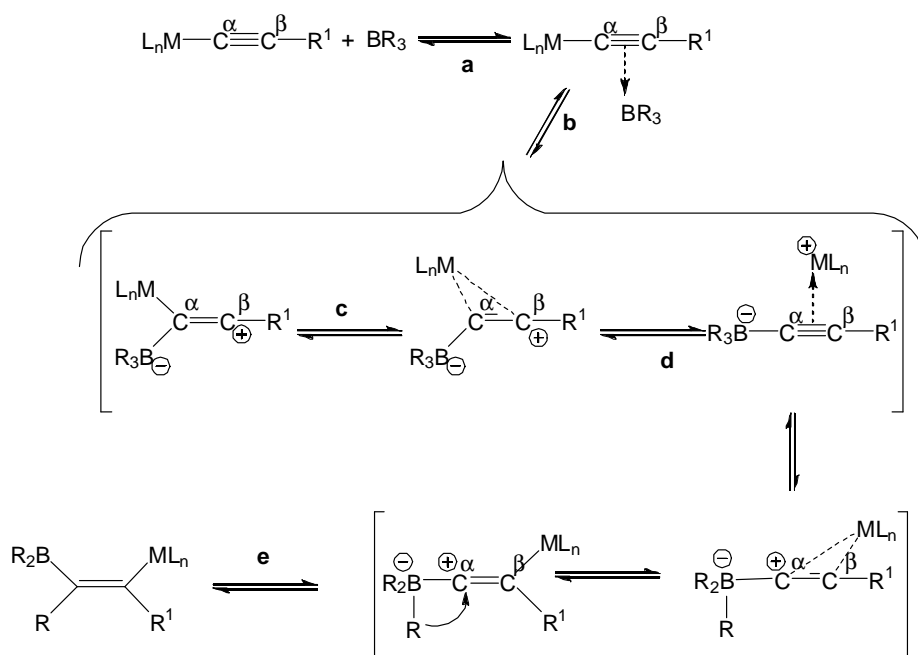


**Schema 3:** Organoborierung verschiedener Propin-1-yl(trimethyl)element-Verbindungen.

**Tabelle 1:** Reaktionsbedingungen der Reaktion von  $\text{Me}_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit  $\text{BEt}_3$ .<sup>[61]</sup>

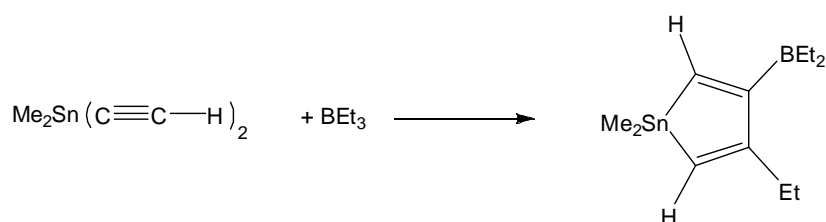
M	Reaktionstemp. [°C]	Lösungsmittel	% Umsatz nach 0.5 h
C	–	$\text{BEt}_3$	0
Si	$\geq 95$	$\text{BEt}_3$	$\leq 5$
Ge	+ 25	Hexan	50
Sn	- 40	Hexan	100
Pb	- 90	Hexan	100

Der Reaktionsmechanismus kann wie folgt erklärt werden. Die Lewisäure in Form des Triorganoborans tritt mit seinem freien  $p_z$ -Orbital mit der Lewisbase in Form der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in Wechselwirkung. Das Elektrophil greift hierbei am Nukleophil mit der größten negativen Partialladung an ( $\text{C}^\alpha$  der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung) wobei eine neue B-C-Bindung geknüpft wird (vgl. **Schema 4**), so dass dadurch die  $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Bindung geschwächt und schließlich gespalten wird, unter Rückbildung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung. Diese  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung stabilisiert das side-on-koordinierte kationische  $\text{L}_n\text{M}$ -Fragment. Solche zwitterionischen Intermediate konnten bei der 1,1-Organoborierung von Di-, Tri- und Tetraalkinylstannanen und -plumbanen charakterisiert werden (NMR-Spektroskopie in Lösung,<sup>[62,63]</sup> im Festkörper<sup>[64]</sup> und Röntgenstrukturanalyse<sup>[65,66,67]</sup>). Der Angriff des  $\text{L}_n\text{M}$ -Fragments am  $\equiv\text{C}^\beta$  führt zu einem Vinyliden-Komplex mit einer neuen  $\text{L}_n\text{M}-\text{C}^\beta$ -Bindung. Eine synchrone oder unmittelbar anschließende 1,2-Verschiebung eines Alkylrests vom Bor zum  $\text{C}^\alpha$  ergibt ein Organometall-substituiertes boryliertes Alken, in dem, falls  $\text{R}^1$  kein metallorganischer Substituent ist, meistens<sup>[60]</sup> die  $\text{BR}_2$ - und  $\text{L}_n\text{M}$ -Reste in *cis*-Stellung zueinander stehen, also ein Alkenylboran mit *E*-Konfiguration entsteht.



**Schema 4:** Reaktionsschema einer Monoalkin-1-yl-Metallverbindung mit einem Triorganoboran; side-on- $(\eta^2)$ -Koordination des Organoborans an die Dreifachbindung (a), Bildung eines Alkin-1-yl-borates (b), side-on-Koordination des entstandenen Metallkations (c), 1,2-Verschiebung des  $L_nM$ -Fragments entlang der C=C-Achse (d) und Bildung eines Alkenylborans (e).

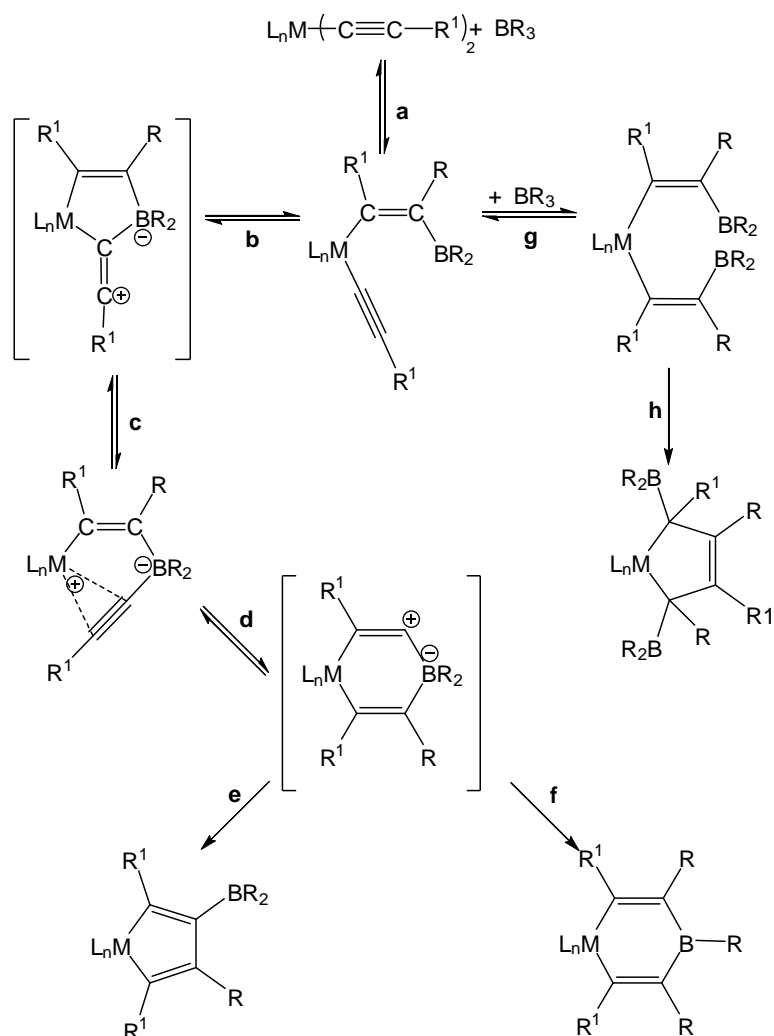
Werden mehrere Alkin-1-yl-Einheiten an das Metall gebunden, so können 1,1-Organoborierungen sowohl intra- als auch intermolekular stattfinden, wodurch ein einfacher Zugang zu Metalla-Heterocyclen, wie dem erstmalig von *Killian* und *Wrackmeyer* beschriebenen Stannol 4-Ethyl-3-diethylboryl-1,1-dimethyl-1-stannacyclopenta-2,4-dien (vgl. **Schema 5**).<sup>[58a]</sup> Solche Stannole sind anderweitig nur schwer zugänglich.<sup>[68]</sup>



**Schema 5:** Reaktion von Bis(ethynyl)dimethylstannan mit Triethylboran führt zu einem Stannol.<sup>[58a]</sup>

Wie in **Schema 6** gezeigt ist, sind nach der Organoborierung der ersten Alkinylfunktion mehrere Reaktionswege denkbar.





**Schema 6:** Allgemeines Reaktionsschema der Organoborierung einer Dialkynyl-Metall-Verbindung. Nach Organoborierung der ersten Alkynylfunktion (a) besteht die Möglichkeit zur Bildung eines vinylkationischen Intermediats (b), das in eine Zwischenstufe umlagert, in der eine Alkynfunktion side-on ( $\eta^2$ ) an das kationische Metallfragment koordiniert ist. Über eine weitere angenommene Zwischenstufe (d) kann durch Vinylborierung (e) ein Metallol und durch Alkylborierung (f) ein 1,4-Metallabora-cyclohexa-2,5-dien erhalten werden. Bei einem Überschuss an Triorganoboran wird ein diboryliertes 3-Metalla-penta-1,4-dien-Derivat gebildet (g), das irreversibel in diboryliertes 1-Metalla-cyclo-pent-3-en umlagert (h).

Wird mit einem Überschuss an Triorganoboran gearbeitet, kann in einer intermolekularen Reaktion die zweite Alkynylfunktion organoboriert werden und es wird ein 3-Metalla-penta-1,4-dien-Derivat<sup>[61b]</sup> gebildet, das irreversibel in diboryliertes 1-Metalla-cyclo-pent-3-en umlagert.<sup>[69,70,71]</sup> Bei der 1:1-Reaktion kann analog zu **Schema 5 (b)** ein Vinylkation angenommen werden, das hier cyclisch gebaut ist. In den anschließenden irreversiblen Reaktionsschritten kann durch eine Vinylborierung ein Metallol gebildet werden.<sup>[61b,72]</sup> Durch Alkylborierung erhält man ein 1,4-Metallabora-cyclohexa-2,5-dien.<sup>[69,63]</sup> Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird, ist nicht ohne weiteres vorhersehbar, kann aber durch geeignete Wahl der Reste beeinflusst werden.

### 2. Zielsetzung

Im Verlauf dieser Dissertation sollen neue Mono- und Dialkynylstannane hergestellt und charakterisiert werden.

Hierzu sollen die gängigen Methoden, wie IR, MS, wenn möglich Röntgenstrukturanalyse, aber allen voran die Multikern-NMR-Spektroskopie angewandt werden. Dabei sollen alle NMR-spektroskopische Daten erfasst werden (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Isotopeninduzierte chemische Verschiebung).

Diese Alkynylstannane sollen anschließend in 1,1-Organoborierungsreaktionen verwendet werden.

Hierbei ist das Hauptaugenmerk auf die Dialkynylstannane zu legen, da mit ihnen neue Metallacyklen auf schnellem und einfachem Weg zugänglich sind.<sup>[68]</sup>

Als Triorganoborane sollen verschiedene Trialkyl- und Triarylborane unterschiedlicher Lewis-Acidität verwendet werden.

Es soll des Weiteren untersucht werden, ob für Dialkynylstannane eine Abhängigkeit der Produktverteilung Stannol : 6-Ring bezüglich der eingesetzten Reste (Rest R am Zinn, am Bor und am Alkin) besteht.

Möglicherweise werden entsprechende bisher nur bei tiefer Temperatur charakterisierte <sup>[62,63,64,65,66,67]</sup> zwitterionische Intermediate durch geeignete Wahl der Reste zusätzlich stabilisiert, und die Umlagerung zu den Endprodukten wird verlangsamt.

Ferner sollen mit den erhaltenen Metallacyklen Reaktionen sowohl mit N-Donor-Verbindungen als auch mit Alkinen durchgeführt werden.

Als N-Donor-Verbindungen bieten sich vor allem Isocyanate, N-Sulfinylamine und Imide an. Neben ihrem nukleophilen Charakter besitzen diese Verbindungen weitere reaktive Zentren, so dass neuartige Reaktionen erwartet werden, über die einfache Adduktbildung hinausgehend. In der Reihe der Isocyanate sind die höheren Homologen des Sauerstoffs (Isothiocyanate und Isoselenocyanate) ebenfalls als Reaktanden in Betracht zu ziehen.

Alle hierbei erhaltenen Verbindungen sollen ebenfalls mit der NMR-Spektroskopie erfasst und charakterisiert werden. Soweit möglich, sollen für kristalline Verbindungen Röntgenkristallstrukturen erstellt werden.

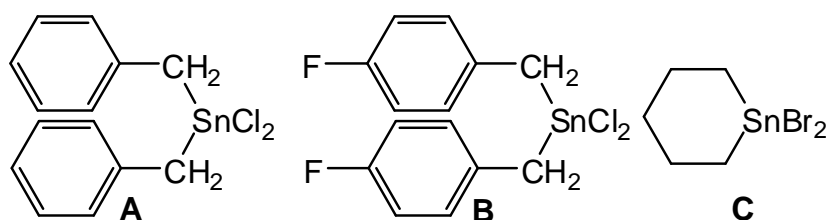
### 3. Spezieller Teil

#### 3.1 Zinnhalogenide

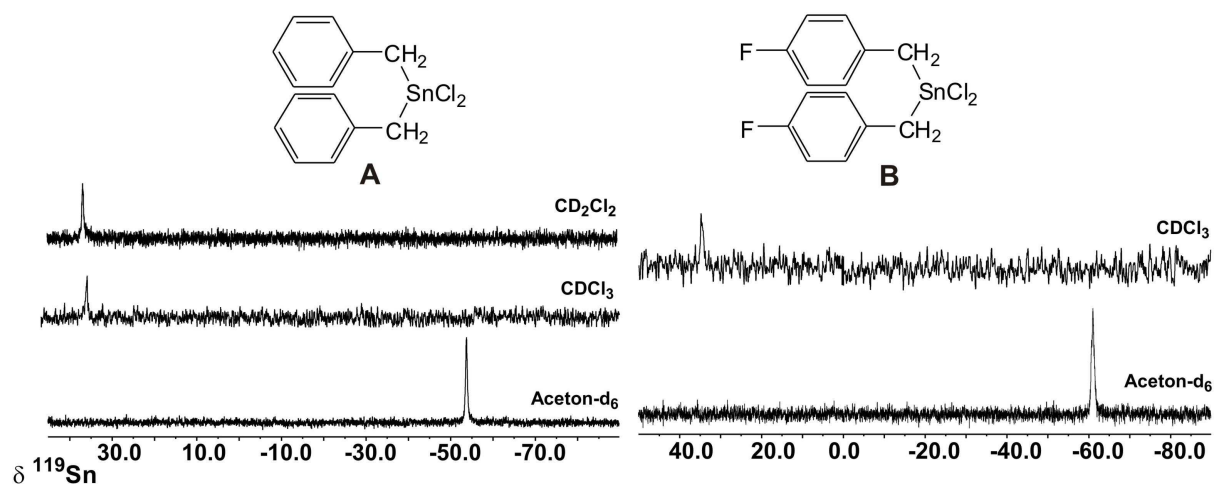
In der heutigen Zeit sind viele Organozinnhalogenide kommerziell erwerbbar und müssen im Labor nicht mehr synthetisiert werden. Dies ist auf deren Verwendung in der chemischen Industrie zurückzuführen.<sup>[18]</sup> Jedoch ist es für verschiedene Anwendungen wünschenswert sterisch besonders anspruchsvolle und/oder relativ unflexible Substituenten zu verwenden. Dadurch lassen sich zum einen die Reaktivitäten beeinflussen und zum anderen sind bessere Möglichkeiten für die Kristallisation gegeben.

Aus diesem Grund wurden neben den „normalen“, käuflich erwerbbaaren Dialkyl- bzw. Diarylzinnhalogeniden  $R_2SnCl_2$  ( $R = Me, Bu, ^tBu, Oct, Ph$ ) noch weitere  $R_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) mit anderen Resten  $R$  in größerem Maßstab synthetisiert.

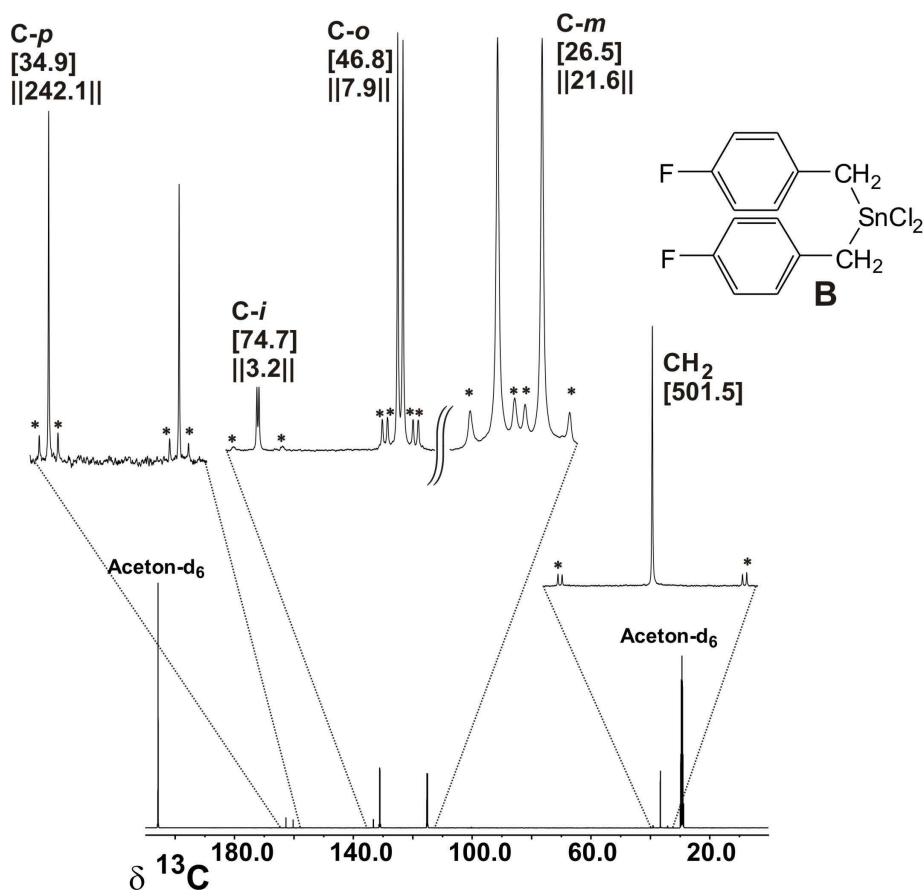
Für die in **Schema 7** gezeigten Halogenide **A**, **B** und **C** sind entsprechende Synthesen<sup>[73]</sup> etabliert. Zwar ist in der neueren Literatur<sup>[74]</sup> ein relativ ausgedehnter Datensatz für **A** vorhanden, in der älteren Literatur<sup>[75]</sup> finden sich jedoch widersprüchliche NMR-Datensätze und für **B** konnten kaum NMR-spektroskopische Untersuchungen gefunden werden. Aus diesem Grund sollen hier kurz die entsprechenden Daten vorgestellt und weitergehend erläutert werden.



**Schema 7:** Im Verlauf dieser Dissertation nach optimierten Literaturvorschriften hergestellten Zinnhalogenide **A**,<sup>[73a]</sup> **B**<sup>[73a]</sup> und **C**<sup>[73b]</sup>.



**Abbildung 1:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) der Verbindungen **A** und **B** in Aceton-d<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CDCl<sub>3</sub> bei jeweils 296 K.



**Abbildung 2:** 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **B** in Aceton-d<sub>6</sub> bei 296 K. Alle aromatischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sind durch die Kopplung zum  $^{19}\text{F}$ -Kern zu Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten ( $^{119}\text{Sn}$  teilweise  $^{117}\text{Sn}$ ) sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, \text{X})$  (X =  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz in || ||.

## Spezieller Teil

**Tabelle 2:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für **A**, **B** und **C** in Aceton- $\text{d}_6$  <sup>[a]</sup>,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  <sup>[b]</sup> und  $\text{CDCl}_3$  <sup>[c]</sup> bei 296 K, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || ||.

	$\delta ^{13}\text{C}$					$\delta ^{119}\text{Sn}$	$\delta ^1\text{H}$	$\delta ^{19}\text{F}$
	R						(CH <sub>2</sub> )	
	CH <sub>2</sub>	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>			
<b>A</b> <sup>[a]</sup>	36.0	137.0	129.3	128.5	125.8	-53.7	3.64	-
	[482.0]	[73.0]	[47.3]	[26.7]	[32.0]	br	[89.6]	
<b>A</b> <sup>[b]</sup>	35.0	137.0	130.7	131.3	128.6	36.6	3.21	-
	[379.5]	[62.0]	[44.6]	[25.4]	[30.2]	br	[75.6]	
<b>A</b> <sup>[c]</sup>	32.2	134.4	128.2	129.1	126.2	34.5	3.16	-
	[384.4]	[58.7]	[45.6]	[24.9]	[29.9]	br	[79.1]	
<b>B</b> <sup>[a]</sup>	36.7	133.3	131.1	115.2	161.5	-61.0	3.28	-119.6
	[501.5]	[74.7]	[46.8]	[26.5]	[34.9]	br	[86.8]	m
		3.2	7.9	21.6	242.1			
<b>B</b> <sup>[b]</sup>	31.4	130.0	129.7	116.0	161.4	34.6	3.12	-116.3
	[n.b.]	[n.b.]	[n.b.]	[n.b.]	[n.b.]	br	[74.9]	m
		3.2	8.1	21.7	246.0			
	$\delta ^{13}\text{C}$			$\delta ^{119}\text{Sn}$				
	Sn-CH <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>				
<b>C</b> <sup>[a]</sup>	29.2	[378.6]	28.8	[40.3]	28.9	28.7	br	
					[104.8]			
<b>C</b> <sup>[b]</sup>	28.3	[360.8]	28.6	[38.3]	29.7	42.6	br	
					[97.1]			

Besonders hilfreich sind nach der Synthese die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der CH<sub>2</sub>-Protonen des Benzyl-Restes, mit deren Hilfe sich eine schnelle Reinheitskontrolle durchführen lässt. Im Gegensatz zur Literatur,<sup>[74]</sup> in der DMSO- $\text{d}_6$  und andere koordinierende Lösungsmittel verwendet wurden, wurde hier Aceton- $\text{d}_6$  als koordinierendes Lösungsmittel benutzt. Ebenso haben *Holeček et al.* Benzyl- und Phenyl-Zinn-Derivate untersucht. Dabei ergab sich für  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  in den untersuchten koordinierenden Lösungsmitteln eine Koordinationszahl  $\text{KZ}(\text{Sn}) = 6$ . Jedoch wurde kein Vergleich zwischen unsubstituierten und substituierten Benzylzinnhalogeniden angestellt.

Wie in **Abbildung 1** gezeigt ist, wurden die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und Aceton- $\text{d}_6$  aufgenommen. Im Falle von **B** wurde auf die Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  verzichtet, da hier keine allzu großen Unterschiede erwartet wurden.

**Abbildung 1** zeigt klar die Hochfeldverschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen beim Übergang zu einem koordinierenden Lösungsmittel. Dies lässt sich mit der Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts erklären (siehe auch NMR-Daten **Tabelle 2**).

Im Gegensatz zur Literatur sind die Hochfeldverschiebungen aber nicht in dem Bereich von 6-fach koordiniertem Zinn, weswegen in den Aceton-Lösungen eher  $\text{KZ}(\text{Sn}) \approx 5$  gilt. Ebenso ist z.B. im Fall von **A** die Zunahme aller Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$  oder  $^1\text{H})$  erkennbar, ein Merkmal der zusätzlichen Koordination von Lösungsmittel an das Zinnatom (siehe Literatur).

Für **C** sind keine so starken Veränderungen erkennbar (ungefähr 16 ppm Hochfeldverschiebung, im Vergleich zu ungefähr 90 ppm bei **A** und **B**). Dies deutet auf eine schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung hin (Lewis-Säure-Base-Addukt). Die in der Literatur gegebenen Werte für **C**,<sup>[76]</sup> entsprechen dem offenkettigen Dialkylzinn dibromid, das bei der Synthese als Nebenprodukt entstehen kann. Insgesamt kann damit die Aussage der Literatur bestätigt werden, dass für diese Zinnverbindungen in koordinierenden Lösungsmitteln  $\text{KZ}(\text{Sn}) > 4$  vorliegt. Jedoch ist  $\text{KZ}(\text{Sn})$  im Fall von Aceton eher nur auf 5 und nicht, wie im Fall von DMSO, Pyridin oder Nitromethan, auf 6 erhöht. Dies ergibt sich anhand der charakteristischen Verschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen zu niedrigen Frequenzen und der größeren Werte  $^nJ(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}$  oder  $^1\text{H})$ .

Für alle aromatischen Kohlenstoffatome in **B** finden sich die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  und  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  erwartungsgemäß in den bekannten Bereichen. Durch die Kopplung mit dem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern  $^{19}\text{F}$  werden die aromatischen Kohlenstoffatome als Dubletts beobachtet (siehe **Abbildung 2**). Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in **B** werden durch die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls nicht merklich beeinflusst, ebenso wie die chemische Verschiebung  $\delta^{19}\text{F}$ .

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  konnte auch bei langen Messzeiten, aufgrund der schlechten Löslichkeit von **B** in  $\text{CDCl}_3$  nicht angestellt werden. Es ist aber von einem ähnlichen Verhalten wie bei **A** auszugehen.

## 3.2 Borane

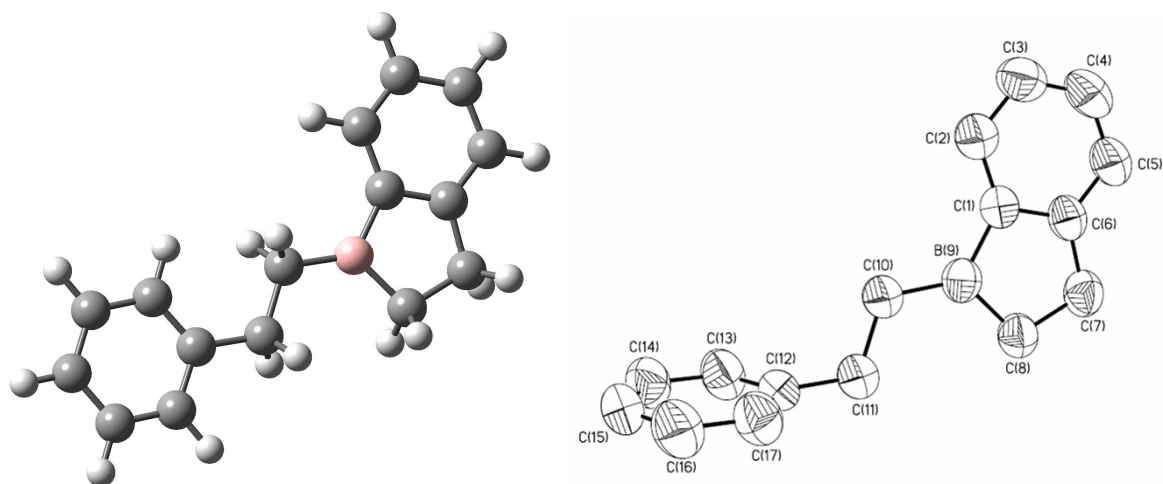
Neben den verwendeten und leicht zugänglichen Alkylboranen ( $\text{BEt}_3$  **3**,<sup>[77]</sup> 9-Et-9-BBN **4**,<sup>[78]</sup>  $\text{BPr}_3$  **6**,<sup>[79]</sup>  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  **7** <sup>[79,80]</sup>) haben vor allem Arylborverbindungen weit verbreitete Anwendungen in den verschiedensten Feldern der Chemie und anverwandter Wissenschaften gefunden.

Die bekanntesten Vertreter sind die Arylboronsäuren, z. B. in *Suzuki*-Kupplungsreaktionen,<sup>[81]</sup> Triarylborane mit elektronegative Substituenten als Co-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation <sup>[11]</sup> und als Katalysatoren in Hydrosilylierungsreaktionen,<sup>[82]</sup> Triphenylboran-Amin-Addukte als Additive in Antifouling-Reagenzien <sup>[83]</sup> oder verschiedene Arylborane als Bestandteile von OLED's aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften.<sup>[84]</sup>

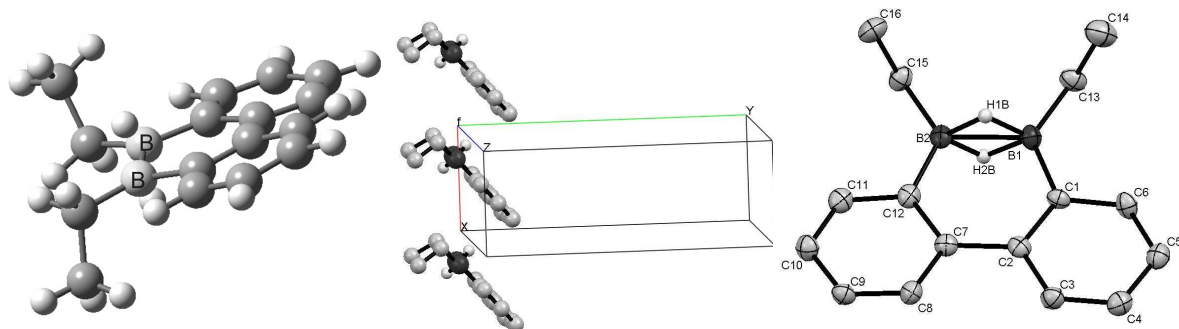
Triarylborane können einfach über Standardprozeduren dargestellt werden <sup>[85]</sup> und haben große Aufmerksamkeit erlangt. Dagegen sind Alkyl(aryl)borane bisher nicht in großem Umfang untersucht worden, was an der begrenzten Stabilität von nichtcyclischen Dialkyl(aryl)- der Alkyl(diaryl)boranen gegenüber Disproportionierung liegt. Cyclische Alkyl(aryl)borane sind jedoch relativ stabil und über verschiedene Syntheserouten zugänglich.<sup>[86]</sup>

*Köster et al.* haben auf diesem Gebiet Pionierarbeit geleistet, indem sie den Weg zu solchen Verbindungen mit Hilfe der gezielten Pyrolyse von Triorganoboranen eröffneten <sup>[87-89]</sup>. Im Verlauf dieser Dissertation sollte dabei neben  $\text{BPh}_3$  (**8**)<sup>[90]</sup> und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**9**)<sup>[91]</sup> vor allem das Boran **5** in Organoborierungsreaktionen getestet werden. Dabei sind vor allem die drei unterschiedlichen B-C-Bindungen attraktiv und es bleibt abzuwarten, ob nur eine und wenn, welche B-C-Bindung geöffnet wird.

Ebenso sind aus dem Diboran **D** mittels Hydroborierung <sup>[92]</sup> darstellbare Alkylborafluorene als Organoborierungsreagenzien denkbar. Nachfolgend sollen kurz die spektroskopischen und kristallographischen Daten von **5** und **D** <sup>[93]</sup> diskutiert werden.



**Abbildung 3:** Optimierte [B3LYP/6-311+G(d,p)] Struktur (links) und Kristallstruktur (rechts, ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden weggelassen) von **5** mit ausgewählten Bindungslängen/pm und -winkeln/° und Torsionswinkel n/°. C1-B9 154.7(3), C8-B9 157.1(3), C10-B9 155.7(3), C10-C11 152.5(), C11-C12 150.1(3), C1-B9-C8 105.4(17), C8-B9-C10 126.96(18), C10-B9-C1 127.64(18), B9-C10-C11 117.57(17), C10-C11-C12 (114.06(16), C1-B9-C10-C11 177.63(19), C8-B9-C10-C11 1.1(3), B9-C10-C11-C12 175.74(18), C10-C11-C12-C13 79.7(3), C10-C11-C12-C17 97.2(2).



**Abbildung 4:** Optimierte [B3LYP/6-311+G(d,p)] Struktur (links), die die Ethylgruppen in *trans*-Stellung und die Verdrillung der Phenylringe zueinander zeigt, Ausschnitt aus dem Kristallgitter, der die Orientierung der Moleküle zueinander zeigt (mitte), und Kristallstruktur (rechts, ORTEP, 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden bis auf die verbrückenden weggelassen) von **D** mit ausgewählten Bindungslängen/pm und -winkeln/°. B1-B2 183.9(4), B1-C1 157.5(5), B2-C12 156.5(6), B1-C13 156.7(5), B2-C15 158.7(5), C13-C14 153.4(6), C15-C16 153.6(5), C2-C7 149.5(4), C1-C2 141.5(5), C2-C3 140.7(5), C3-C4 137.7(5), C4-C5 139.2(5), C5-C6 137.9(6), C6-C1 139.9(5), C7-C8 141.2(5), C8-C9 138.1(5), C9-C10 139.4(5), C10-C11 138.0(5), C11-C12 139.6(5), C12-C7 143.9(5), C1-B1-B2 111.8(3), B2-B1-C13 122.4(3), C13-B1-C1 125.7(4), C12-B2-C15 123.9(3), C15-B2-B1 122.2(3), B1-B2-C12 113.8(3), B1-C1-C2 124.7(3), B2-C12-C7 123.3(3), C1-C2-C7 123.4(4), C12-C7-C2 122.8(4), B1-C13-C14 112.5(3), B2-C15-C16 112.1(3).



**Tabelle 3:** Röntgenkristallographische Daten für die Borane **D** und **5**.

	<b>D</b>		<b>5</b>	
Formel	$C_{16}H_{20}B_2$		$C_{16}H_{17}B$	
Molekulargewicht	233.94 g/mol		220.11 g/mol	
Diffraktometer	STOE IPDS II; MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 71.069$ , Graphit Monochromator		STOE IPDS I, MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 71.073$ , Graphit Monochromator	
Kristallform	farblose Nadeln		farblose kubische Kristalle	
Dimensionen	0.59 x 0.21 x 0.19 mm <sup>3</sup>		0.24 x 0.18 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Kristallsystem	Orthorhombisch		monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterparameter in pm und °	a = 529.80(6)	$\alpha = 90^\circ$	a = 935.36(19)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1457.50(14)	$\beta = 90^\circ$	b = 1302.7(3)	$\beta = 100.793(3)^\circ$
	c = 1771.60(18)	$\gamma = 90^\circ$	c = 1079.8(2)	$\gamma = 90^\circ$
Volumen in nm <sup>3</sup>	1.3680(2)		1.4822 (5)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4		4	
Dichte (berechnet)	1.136 g/cm <sup>3</sup>		1.131 g/cm <sup>3</sup>	
F(000)	504		472	
Messbereich	1.81 – 25.76		2.22 – 26.01	
( $\theta$ /°)				
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.061 mm <sup>-1</sup>		0.062 mm <sup>-1</sup>	
Temperatur	133(2) K		293(2) K	
Zahl der gemessenen Reflexe	2596		8818	
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1469		2485	
Absorptionkorrektur	-		-	
Verfeinerte Parameter	171		154	
R1( $I > 2\sigma(I)$ ); wR2 Max./min.	0.0627; 0.0840		0.0460; 0.1011	
Restelektronendichte [epm <sup>-3</sup> x 10 <sup>-6</sup> ]	0.178/-0.144		0.029/-0.092	

Das Boran **5** fällt in Einkristallen mit der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c an und wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet. Es handelt sich um farblose, äußerst oxidationsempfindliche Kristalle, die einen Schmp. von 49°C besitzen (vgl. **Abbildung 3**).<sup>[92,94]</sup>

Die B-C-Bindungen liegen alle in derselben Größenordnung. Der Bindungswinkel C(1)-B(9)-C(8) ist im Gegensatz zu den idealen 120° stark verkleinert (105.4°), was eine Vergrößerung der Winkel C(8)-B(9)-C(10) und C(10)-B(9)-C(10) zur Folge hat, wodurch Ringspannung innerhalb des 5-Rings abgebaut wird. Die Methylen-Gruppen der Bor-gebundenen Phenethyl-Gruppe besitzen eine nahezu perfekte tetraedrische Umgebung. Mit Hilfe der angegebenen Torsionswinkel lässt sich feststellen, dass der Phenyl-Ring der Phenethyl-Gruppe nahezu senkrecht zur 1-Boraindan-Gruppierung steht.

Bei Betrachtung der mit Hilfe von DFT Rechnungen optimierten Geometrie (vgl. **Abbildung 3**) von **5** fällt auf, dass der Phenyl-Ring in einer Ebene mit dem 1-Boraindan-Gerüst liegt. Die Methylen-Gruppen können zum einen mit dem Phenyl-Ring und zum anderen mit Bor-Atom über Hyperkonjugation in Wechselwirkung treten. Aus diesen Gründen liegt das energetische Minimum so, dass sich der 1-Boraindan-Rest und die Phenyl-Gruppe parallel zueinander ausrichten.

Eine solch unterschiedliche Stellung in der berechneten Gasphasen- und der Molekülstruktur impliziert die Frage, ob zwischen den peripheren Phenyl-Ringen eine Wechselwirkung im Festkörper besteht. Es fällt auf, dass sich die 1-Boraindan-Gerüste parallel zueinander anordnen. Der dabei vorliegende Schichtenabstand von 3.742 Å ist vergrößert im Vergleich zum hexagonalem Graphit (3.354 Å).<sup>[1]</sup> Dementsprechend liegt eine Wechselwirkung zwischen den 1-Boraindan-Einheiten und nicht zwischen den peripheren Phenyl-Gruppen vor. Auch im Festkörper kann Hyperkonjugation zwischen Methylen-Gruppen, Phenyl-Ring und Bor-Atom stattfinden.

Aus diesen Gründen kann die senkrechte Lage des Phenyl-Rings, der Phenethyl-Gruppe zum jeweiligen 1-Boraindan-Ring, als Packungseffekt im Kristall interpretiert werden.<sup>[94]</sup>

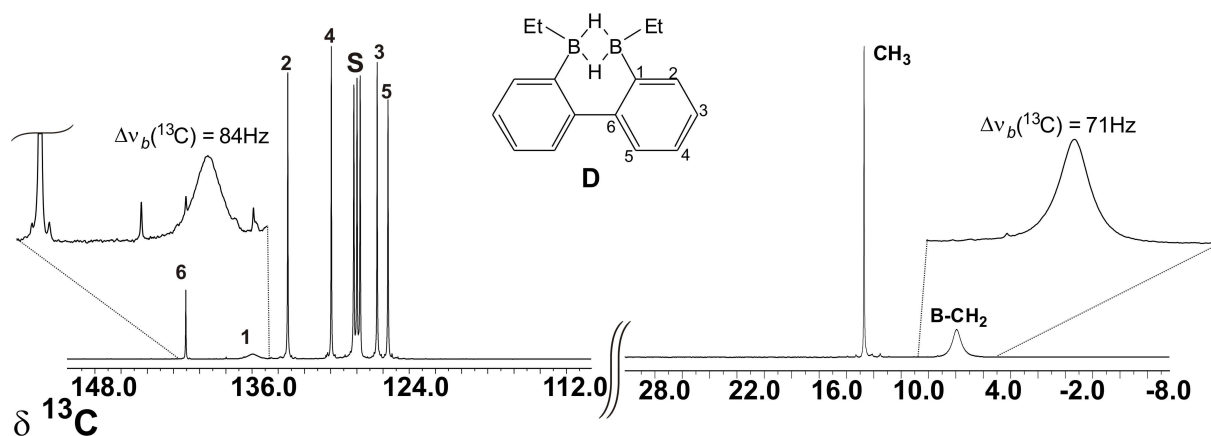
Die Kristallstruktur des Diborans **D** ist in **Abbildung 4** gezeigt. Es kristallisiert orthorhombisch (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>).

Die Stapelung der Moleküle erklärt Orientierung der Ethyl-Gruppen, die in der Festkörper-Struktur von der berechneten Gasphasenstruktur abweicht.

Der Zwischenmolekülabstand zwischen den Ebenen der tetracyclischen Struktur liegt bei 340.2 pm. Die B-C(Aryl)-Binungslängen (157.5 und 156.5 pm) sind mit denen in Triphenylboran (158.9, 157.1 pm) vergleichbar,<sup>[95]</sup> auch wenn das Bor-Atom in **D** eine Koordinationszahl KZ(B) > 3 besitzt. Der Abstand B-C(Ethyl) (157.7 pm) ist sehr nahe an den gefundenen für Triethylboran (157.5, 157.3, 157.2 pm)<sup>[96]</sup> und etwas länger als die B-C-Bindungen in Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (156.5 pm).<sup>[97]</sup> Auch wenn bisher nur wenige Beispiele für Kristallstrukturen von Diboran(6)-Derivaten vorhanden sind,<sup>[97-102]</sup> erkennt man gut die Änderung des B-B-Abstandes von ungefähr 175 pm<sup>[100]</sup> (für das Diboran(6) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 176 ± 1 pm;<sup>[97]</sup> vgl. auch die Literatur<sup>[33]</sup> für die Elektronenbeugung an 1,2-Dimethyldiboran(6)) zu 185.6 pm,<sup>[101]</sup> mit dem Wert von 183.9 pm für **D**.

Der Effekt des relativ großen B-B-Abstandes in **D** zeigt sich auch in der leichten Abweichung von der koplanaren Anordnung der Phenyl-Gruppen. Sie sind gegeneinander um  $3.8^\circ$  verdreht, wobei Kontakte zwischen den Protonen am C-3- und C-8-Kohlenstoffatom vermieden werden.

Vergleicht man die Kristallstruktur mit der optimierten Gasphasenstruktur, sind einige Unterschiede auffällig. Selbst beim Start der Rechnung bei den Strukturdaten aus der Festkörperstruktur wird ein anderes Minimum erreicht. Stattdessen liegen die Ethyl-Gruppen *trans* zueinander. Der berechnete B-B-Abstand (180.5 pm) ist etwas kleiner als der experimentell gefundene. Die berechnete Struktur (vgl. **Abbildung 4**) zeigt, dass die Ebenen der beiden Phenyl-Einheiten stärker gegeneinander verdreht sind (ungefähr  $9^\circ$ ).



**Abbildung 5:** 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Diboran(6) **D** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**S**) bei 296 K. Man beachte die breiten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für C-6 und B- $\text{CH}_2$ . Die weitere Zuordnung wurde mit Hilfe von 2D-HSQC und -HMBC-Experimenten erreicht.

**Tabelle 4:**  $^{11}\text{B}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[a]</sup> von **D** und **5** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296K, Halbwertsbreite  $h_{1/2}$  in Hz in ( ), aus Halbwertsbreiten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals berechnete Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$  in Hz in {[ ]}, aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$  in Hz in[{ ]}].

	$\delta ^{13}\text{C}$							$\delta ^{11}\text{B}$
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	B-R	
<b>D</b>	135.9 (br)	133.3	126.5	130.0	125.6	141.4	6.0 (br), 12.7	19.4
	$\Delta\nu_b(^{13}\text{C}) = 84 \text{ Hz}$						$\Delta\nu_b(^{13}\text{C}) = 71 \text{ Hz}$	(247)
	{[54.4]}						{[59.2]}	17.4 <sup>[b]</sup>
	{[67.3]}						{[58.6]}	
<b>5</b>	144.5 (br)	132.5	125.8	133.4	125.8	165.6	endo: 33.1, 24.9	81.7
							(br), exo: 24.5 (br),	(400)
							32.2, 145.1, 127.6,	82.4 <sup>[b]</sup>
							128.3, 125.6	

[a]  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für Kohlenstoffatome, die direkt an Bor gebunden sind, sind breit (br) aufgrund teilweise relaxierter  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Kopplung;  $\Delta\nu_b(^{13}\text{C})$ : siehe Text; [b] Berechnete  $\sigma(^{11}\text{B})$ -Werte wurden mit Hilfe der Referenz  $\sigma(^{11}\text{B}, \text{B}_2\text{H}_6) = 84.1$  mit  $\delta ^{11}\text{B}(\text{B}_2\text{H}_6) = 18$  in die chemische Verschiebungen  $\delta ^{11}\text{B}$  umgerechnet.

Die Beobachtung des breiten aromatischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals (C-1 in **D** und **5**), typisch für Bor-gebundene  $^{13}\text{C}$ -Atome,<sup>[104]</sup> ist ohne weiteres möglich, wie in **Abbildung 5** für **D** gezeigt ist. Es ist schwer zu verstehen, warum dieses Signal, wie auch das leicht erkennbare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären C-6-Atoms in **D**, in der Literatur nicht erwähnt wurde.<sup>[105]</sup>

Die Beobachtung von breiten bor-gebundenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen ist nicht nur für die strukturelle Zuordnung der Signale wichtig. Die Halbwertsbreite  $\Delta\nu_b(^{13}\text{C})$  der  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale geben Aufschluss über nicht aufgelöste (teilweise relaxierte) skalare  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Kopplung, die sich daraus berechnen lässt,<sup>[106]</sup> wenn  $\Delta\nu_b(^{13}\text{C})$ , beschrieben durch  $T_2^{\text{SC}}(^{13}\text{C})$ , vor allem der skalaren Relaxation zweiter Ordnung zugeordnet werden kann,<sup>[107]</sup> abhängig von der quadrupolaren Relaxationszeit  $T^{\text{Q}}(^{11}\text{B})$  (vgl. **Formel 1**, mit  $I(^{11}\text{B}) = 3/2$  und  $T^{\text{Q}}(^{11}\text{B}) = [\pi h_{1/2}(^{11}\text{B})]^{-1}$ ).

$$\Delta\nu_b(^{13}\text{C}) = \left(\frac{4}{3}\right) * \pi * \frac{3}{2} * \left(\frac{3}{2} + 1\right) * [J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})]^2 * [T^{\text{Q}}(^{11}\text{B})]$$

**Formel 1**

So lassen sich aus den Linienbreiten  $h_{1/2}$  ( $^{11}\text{B}$ ) des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals und  $\Delta\nu_b(^{13}\text{C})$ , die Größe der Kopplungskonstanten  $^nJ(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$  berechnen. Die für **D** gemessenen Werte  $\Delta\nu_b(^{13}\text{C})$  sind im abgebildeten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (vgl. **Abbildung 5**) und die berechneten Werte sind in **Tabelle 4** gezeigt. Diese liegen in den erwarteten Bereichen und stimmen gut mit den aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Daten überein.

### 3.3 Alkynylstannane

Alkynylstannane sind sehr weitverbreitet und etabliert in der chemischen Synthese aufgrund der Labilität der Sn-C Bindung zum sp-hybridisierten Kohlenstoff. Auch wenn sie aufgrund ihrer teilweise hohen Toxizität (die sich jedoch durch die Wahl entsprechender Reste R am Zinn reduzieren lässt) schlecht geredet werden, sind sie trotzdem nützliche Edukte für vielfältige Reaktionen. Chemisch lassen sich Alkynylstannane über mehrere Wege darstellen.

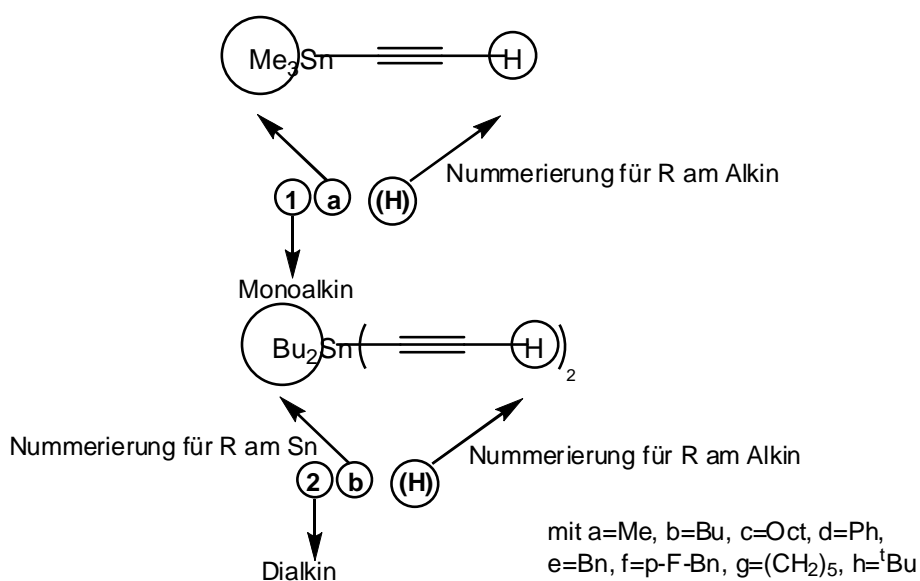
Hierbei sei vor allem die Synthese ausgehend von den Alkinen und den entsprechenden Zinnamiden und -oxiden <sup>[108]</sup> oder die Reaktion zwischen den Zinnhalogeniden mit Alkynyllithium <sup>[109a]</sup> oder Alkynyl-Grignard-Reagenzien <sup>[109b]</sup> zu nennen. Die schonendere Variante ist zweifelsohne die erstere, wobei ein Amin oder Alkohol abgespalten wird, die sehr einfach im Vakuum entfernt werden können. Jedoch zeichnen sich besonders Zinnamide <sup>[110]</sup> durch eine geringe Stabilität aus, weswegen sie kurzzeitig vor der eigentlichen Synthese hergestellt werden sollten und hier mit einem erheblichen synthetischen Aufwand zu rechnen ist.

Umso einfacher, und in den meisten Fällen ohne Nebenreaktionen verlaufende Variante, ist die Verwendung von Grignard-Reagenzien bzw. lithiierten Alkinen, die mit Zinnhalogeniden umgesetzt werden können. Hierbei entsteht in einer Salzmetathese das entsprechende Metallsalz (LiCl, LiBr, MgClBr oder MgBr<sub>2</sub>), das in unpolaren Lösungsmitteln ausgefällt und leicht abfiltriert werden kann. Durch die Anwesenheit des Metallsalzes katalysiert oder aufgrund der Reaktion mit noch vorhandenem Lithium-Alkinid, kann es aber hierbei zu ungewollter Kondensation der entstehenden Alkynylstannane <sup>[111]</sup> kommen. Diese Oligomere lassen sich jedoch meist leicht von dem gewünschten Alkynylstannan abtrennen.

### 3.3.1 Monoalkynylstannane

Die meisten der verwendeten Monoalkynylstannane sind bereits bekannt und in der Literatur weitgehend beschrieben. Dementsprechend sollen hier weder die Synthese noch die spektroskopischen Daten behandelt werden.

Anhand der Monoalkynylstanne soll aber die nachfolgende Nummerierung der Alkine und der daraus entstehenden Produkte erläutert werden.



**Abbildung 6:** Nummerierung der Mono- und Dialkine am Beispiel von Trimethylethynylstannan **1a(H)** und Dibutyldiethynylstannan **2b(H)**.

Sowohl für die Mono- als auch für die Dialkine wird die gleiche Nummerierung verwendet. Wie in **Abbildung 6** dargestellt steht die erste Ziffer für Monoalkin (1) oder Dialkin (2). Nachfolgend wird der Kohlenwasserstoffrest am Zinnatom mit Buchstaben markiert. Die Reste am Alkin werden dann in Klammern hinten angestellt. Werden gemischte Alkine besprochen, werden beide Reste aufeinander folgend in Klammern angestellt (vgl. **3.3.3**).

In Anlehnung an Literaturvorschriften konnten Trimethylethynylstannan **1a(H)**,<sup>[112,113]</sup> Bistrimethylstannylacetylen **1a(Sn)**,<sup>[112,113,114]</sup> Trimethylpropynylstannan **1a(Me)**<sup>[112]</sup> und Trimethyl(ferrocenylethynyl)stannan **1a(Fc)**<sup>[62]</sup> erhalten und eingesetzt werden. Des weiteren wurden analog 1,8-Bis(tributylstannyl)octadi-1,7-in **1b(Alk)** und **1a(Am)** dargestellt und teilweise für weitere Synthesen eingesetzt. Die entsprechenden NMR-spektroskopischen Daten finden sich im Anhang. **1a(Sn)** wurde über dies hinaus vor kurzem erstmals röntgenkristallographisch untersucht.<sup>[114]</sup>

### 3.3.2 Dialkynylstannane

Nur eine geringe Anzahl der in dieser Doktorarbeit hergestellten und verwendeten Dialkynylstannane sind literaturbekannt. Einzig Dimethyldi(ethinyl)stannan **2a(H)**,<sup>[58a,115]</sup> Dimethylbis(trimethylsilylethinyl)stannan **2a(Si)**<sup>[116,117]</sup> und 1,1-Diethinyl-1-stanna-cyclohexan **2g(H)**<sup>[76]</sup> wurden durch *Wrackmeyer et al.* schon genaueren NMR-spektroskopischen Untersuchungen unterzogen. Dibutyldi(hexinyl)stannan **2b(Bu)**,<sup>[118a,b,c]</sup> Diphenyldi(hexinyl)stannan **2d(Bu)**,<sup>[118b]</sup> Dibutyldi(ethinyl)stannan **2b(H)**<sup>[118d,e]</sup> und Dibutylbis(trimethylsilylethinyl)stannan **2b(Si)**<sup>[118f]</sup> sind zwar in der Literatur erwähnt, doch selbst für **2b(Si)** sind trotz genauerer NMR-spektroskopischer Betrachtung die Daten nicht vollständig.

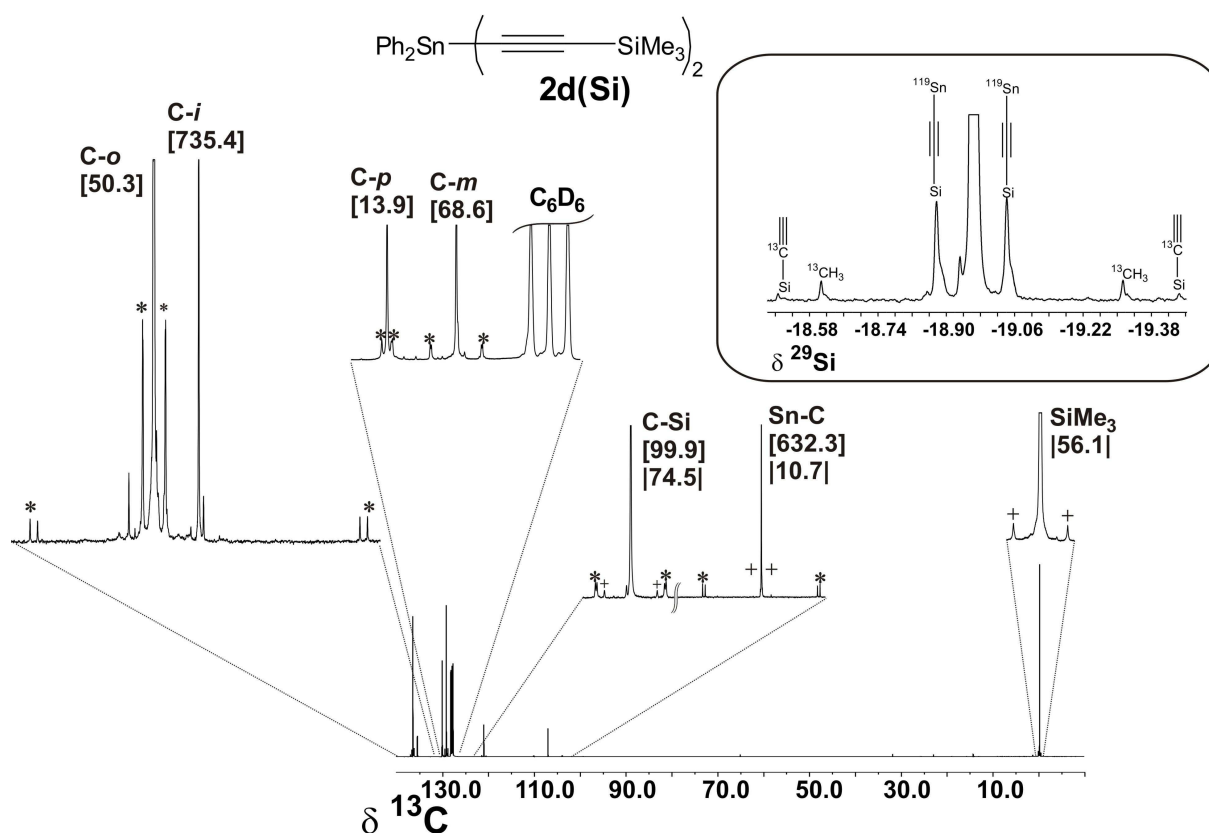
Für die anderen genannten Alkine wurden noch keine NMR-Daten berichtet. Alle weiteren dargestellten Dialkine konnten analog zu den bewährten Methoden gewonnen werden. Dabei fallen diese als meist farblose feuchtigkeitsempfindliche Öle oder Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten an.

Vor allem bei den mit H- und mit SiMe<sub>3</sub>-substituierten Dialkinen besteht die oben beschriebene Reaktion der Kondensation zu höhermolekularen Oligomeren. Nur im Falle von **2f(H)** und **2f(Si)** (je ca. 10-15%) lassen sich diese nicht von dem gewünschten Alkin durch Destillation, Soxhlet-Extraktion oder Kristallisation abtrennen. Die erhaltenen Verbindungen können unter Argon über einen längeren Zeitraum (Jahre!) unter Kühlung ohne Zersetzung oder Oligomerisierung gelagert werden.



### 3.3.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Multikern-NMR-Spektroskopie ist die in dieser Dissertation standardmäßig eingesetzte Charakterisierungsmethode, da sie schnelle, reproduzierbare Ergebnisse in Lösung mit sehr hohem Informationsgehalt liefert. Durch die zusätzliche Einführung NMR-aktiver Kerne ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) kann dieser Informationsgehalt noch weiter erhöht werden und mittels Kopplungskonstanten lassen sich Bindungssituation und geometrische Anordnung in Lösung genauer untersuchen und interpretieren.



**Abbildung 7:** 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und 79.43 MHz  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ ) von **2d(Si)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ] sind mit Sternen markiert, die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | | sind mit Kreuzen markiert. Letztere können auch aus dem abgebildeten  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum entnommen werden, ebenso wie der Isotopeninduzierte chemische Verschiebung  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb.

So zeigt **Abbildung 7** sowohl das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, als auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum für die Verbindung **2d(Si)**. Besondere Beachtung verdienen dabei die Signale und Kopplungskonstanten der Alkin-Kohlenstoffatome und der direkt ans Zinn gebundenen Kohlenstoffe der Reste R (hier R = Ph).

Hierbei ist auffallend, dass die Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{C}-\text{I}))$  größer ist als  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{C}\equiv))$ , obwohl für den Alkinkohlenstoff eine  $\text{sp}$ -Hybridisierung und für den aromatischen Kohlenstoff nur eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung und damit geringerer s-Charakter des Sn-C-Hybridorbitals vorliegen sollte.

Dies lässt sich zum einen mit einem mesomeren Effekt durch den Phenylring, aber auch mit der zusätzlichen Substitution mit einer Trimethylsilylgruppe erklären, die die Sn-(C $\equiv$ )-Bindung schwächt, womit eine kleinere Kopplungskonstante zu begründen ist. Der Wert für  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\equiv\text{C}))$  ist fast doppelt so groß, wie die vergleichbare  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  im Phenyl-Ring. Da hier die Kopplung über zwei  $\text{sp}$ -hybridisierte Kohlenstoffatome (im Gegensatz zu zwei  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen) zustande kommt, ist keine direkte Vergleichbarkeit gegeben.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{13}\text{C}$  liegen in den erwarteten Bereichen für substituierte Alkine bzw. Phenyl-Gruppen.<sup>[119]</sup> Die aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhältlichen Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  sind ebenso aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum abzulesen, wobei hier zusätzlichen Informationen (Isotopen-induzierte chemische Verschiebung) erhalten werden können. Gleiches gilt für  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren, was später genauer untersucht werden soll.

**Tabelle 5.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle Dibenzylalkin-1-ylstannane **2e** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$							$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	R					SnC $\equiv$	$\equiv\text{C}$		
	CH <sub>2</sub>	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>				
<b>2e(H)</b>	21.2 [447.9] {13.0}	138.0 [51.2] {6.0}	127.8 [34.4] {2.9}	128.6 [17.8] {1.1}	124.9 [21.3] {1.5}	84.5 [538.1] {-20.5}	98.8 [103.6] {-3.0}	-187.2 (1.6)	-
<b>2e(Bu)<sup>[a]</sup></b>	21.2 [443.5] {9.8}	139.1 [49.8] {5.8}	127.7 [33.0] {0.9}	128.2 [17.1] {0.4}	124.2 [20.5] {-1.4}	78.1 [610.2] {-18.3}	113.2 [119.1] {0.9}	-181.4 (2.0)	-
<b>2e(Si)<sup>[b]</sup></b>	21.3 [436.2] {11.3}	138.5 [50.0] {7.0}	127.8 [33.4] {2.0}	128.3 [17.4] {0.8}	124.5 [21.2] {2.0}	107.4 [508.9] {-20.5}  10.7	120.5 [74.6] {-4.8}  74.6  <-14.7>	-196.4 (2.3)	-19.0 (1.9) [11.8] {0.8}
<b>2e(Hex)<sup>[c]</sup></b>	21.3 [443.9] {9.3}	139.2 [49.5] {7.5}	127.8 [33.1] {2.1}	128.3 [17.1] {2.1}	124.4 [20.6] {2.8}	78.1 [608.2] {-17.7}	113.5 [118.8] {2.8}	-181.5 (3.8)	-

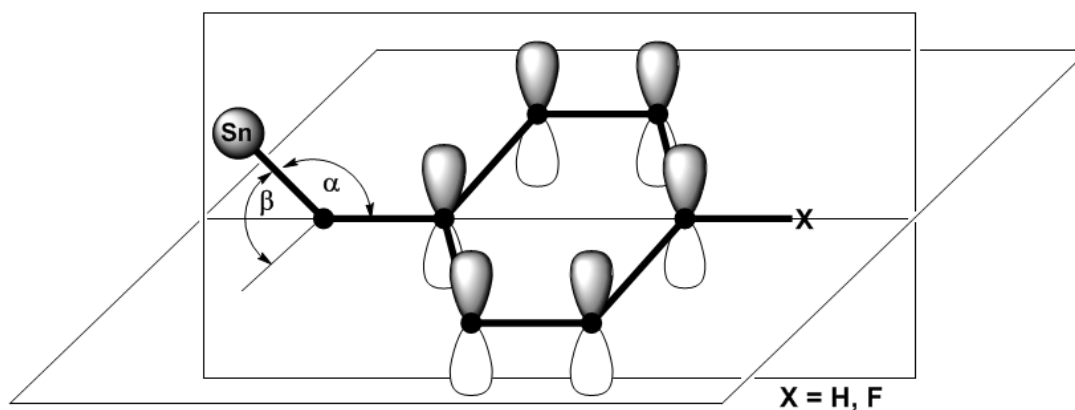
[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.5 (CH<sub>3</sub>), 19.7 [11.8]{0.4}(CH<sub>2</sub>), 21.7(CH<sub>2</sub>), 30.5 [6.4](CH<sub>2</sub>); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.2 [56.2]<-0.5>(SiMe<sub>3</sub>); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.1(CH<sub>3</sub>), 20.1 [11.7](CH<sub>2</sub>), 22.6(CH<sub>2</sub>), 28.4(CH<sub>2</sub>), 28.6 [6.7](CH<sub>2</sub>), 31.3(CH<sub>2</sub>).

In **Tabelle 5** sind exemplarisch die NMR-spektroskopischen Daten für die Benzylsubstituierten Dialkine **2e** aufgelistet. Die  $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte liegen zwischen denen der vergleichbaren Alkyl- und Phenylverbindungen. Die Benzylgruppen führen zu erhöhter Abschirmung des  $^{119}\text{Sn}$  Kerns, wirken sich jedoch in dieser Hinsicht weniger stark aus als Phenylgruppen. Die beiden Effekte für R = Bn und Ph laufen zwar in die gleiche Richtung besitzen aber unterschiedliche Ursachen. Für **2e(Si)** ist eine tieffrequente Verschiebung der chemischen Verschiebung  $\delta^{119}\text{Sn}$  von ca. 10 (im Vergleich zur Ethinylverbindung) bzw. 15 ppm (im Vergleich zur Alkynylverbindung) zu erkennen, was auf einen positiven induktiven Effekt der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe zurückgeführt werden kann.

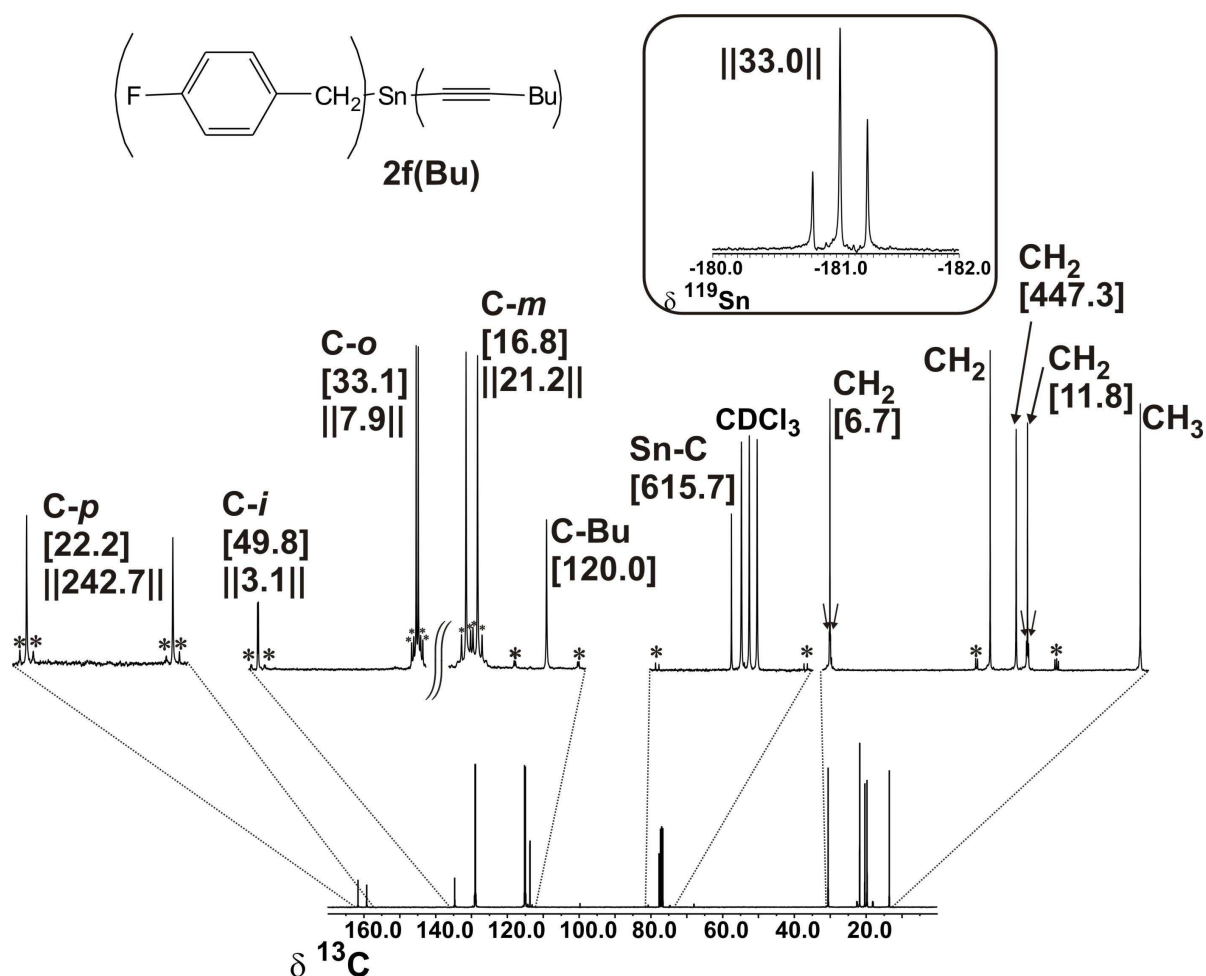
Eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit (koordinierend: THF-d<sub>8</sub>, teilweise Aceton-d<sub>6</sub>, und nicht koordinierend: CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Tol-d<sub>8</sub>) der <sup>119</sup>Sn-Resonanzen konnte nicht festgestellt werden.

Die Lewis-Acidität des Zinns wird durch Alkynylgruppen weniger stark erhöht im Vergleich zu Halogeniden, und zudem sind die Sn-Atome sterisch vergleichsweise gut abgesättigt (vgl. Anhang). Die Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CH}_2))$  ist hier erwartungsgemäß kleiner als  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{C}\equiv))$  was am Alkyl-Charakter (sp<sup>3</sup>-Hybridisierung) der CH<sub>2</sub>-Gruppe liegt. Setzt man den induktiven Effekt eines Protons gleich Null, können anhand der Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{C}\equiv))$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\equiv\text{C}))$  die induktiven Effekte der Alkyl-Gruppen und der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe am Alkin qualitativ abgeschätzt werden. Im letzteren Fall sind beide Kopplungskonstanten signifikant kleiner als in **2e(H)** und für **2e(Bu)** und **2e(Hex)** hingegen größer.

Wie schon in der Literatur <sup>[74]</sup> beschrieben, hängen die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in der Benzyl-Einheit stark vom Dieder-Winkel  $\beta$  ab (vgl. **Abbildung 8**). In der Abbildung wird die mögliche Hyperkonjugation des Sn-Atoms mit dem aromatischen Rest illustriert. Nur so sind die die Kopplungskonstanten  $^5J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{C-}p))$  und ihre Größe gegenüber  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{C-}m))$  zu erklären.

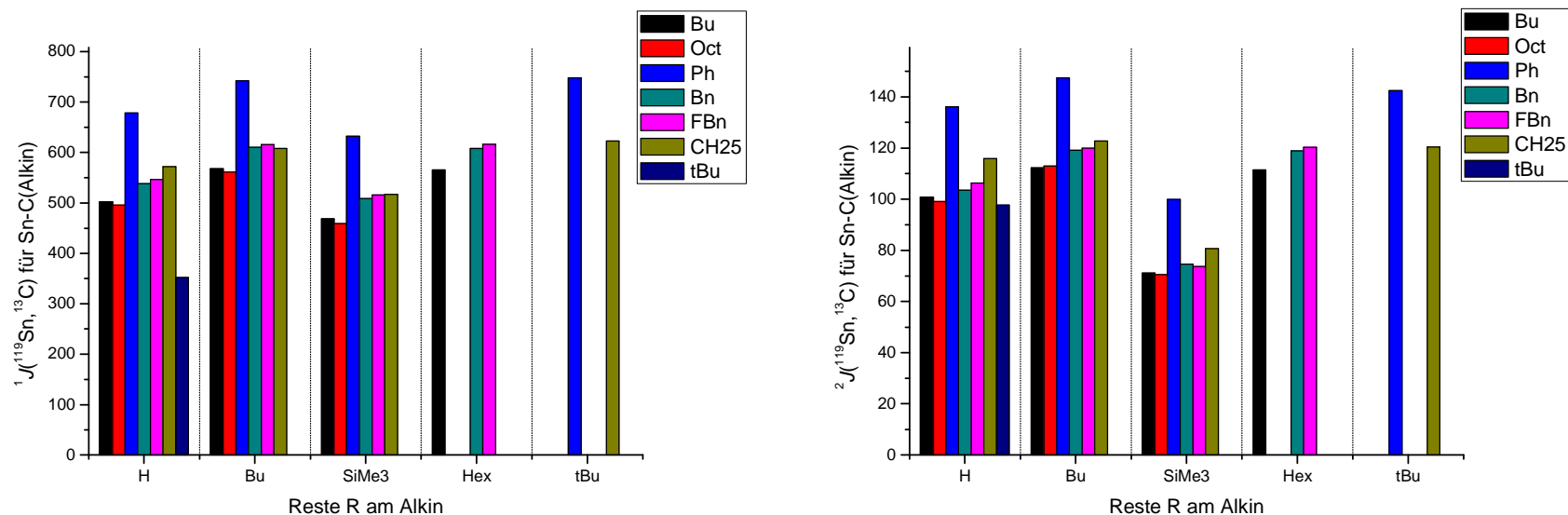


**Abbildung 8:** Geometrie der Sn-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-Fragmente (mit X = H oder *para*-Fluor).



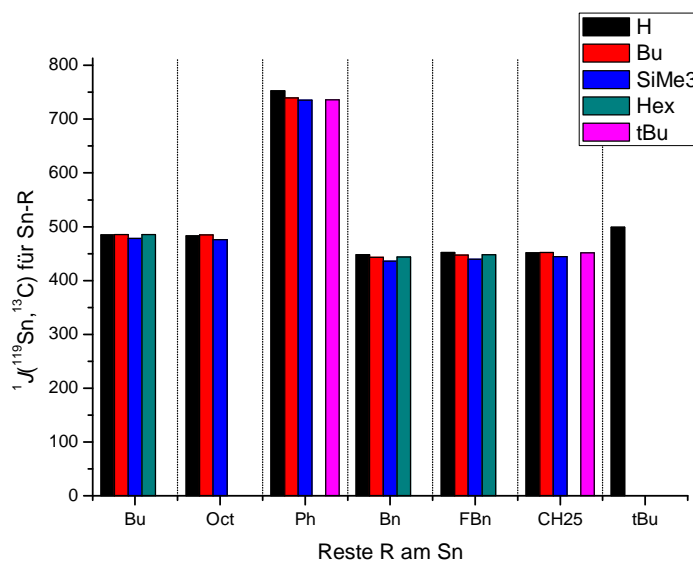
**Abbildung 9:** 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) von **2f(Bu)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K. Alle aromatischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sind durch die Kopplung zum  $^{19}\text{F}$ -Kern zu Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ] sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, \text{X})$  (X =  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz in || ||. Aufgrund einer verhältnismäßig großen Kopplungskonstante  $^6J(^{119}\text{Sn}, ^{19}\text{F}) = 33.0 \text{ Hz}$  ist die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz zu einem Triplet aufgespalten.

In **Abbildung 9** ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für **2f(Bu)** gezeigt, in dem wie in de, schon vorhergehend besprochenen Spektren die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome zu Dubletts aufgespalten sind. Interessant und sehr erwähnenswert ist die Tatsache, dass das  $\text{CH}_2$ -Signal der Bn-Gruppe ein Singulett ist und nur  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten trägt. Eine Aufspaltung zu einem Dublett durch den  $^{19}\text{F}$ -Kern erfolgt hier nicht. Das abgebildete  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum stützt die These der Hyperkonjugation (siehe **Abbildung 8**), da die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz durch die  $^{119}\text{Sn}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplung mit den beiden peripheren Fluorkernen zu einem Triplet aufgespalten ist. Diese Kopplungskonstante über sechs Bindungen ist mit ca. 33-35 Hz (für alle untersuchten **2f**) zu groß für reine  $\sigma$ -Wechselwirkungen, weswegen auch hier  $\sigma$ - $\pi$ -Konjugierung anzunehmen ist.



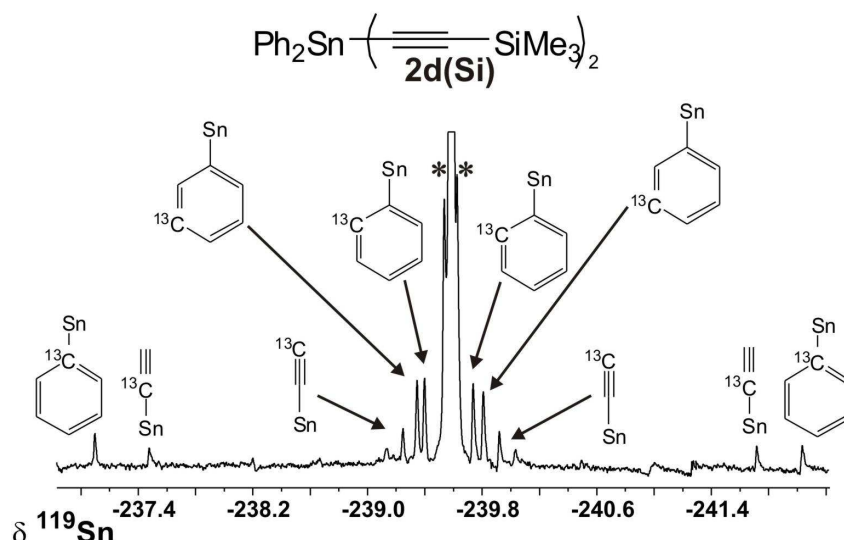
**Abbildung 10:** Auftragung der Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  (links) und  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  (rechts) in Abhängigkeit der Reste R am Alkin.

Anhand der in **Abbildung 10** gezeigten Graphen soll qualitativ der Trend erfasst werden, dass die Kopplungskonstanten der Alkinkohlenstoffatome zum Sn-Kern  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in nahezu allen Fällen vergleichbar sind. Auch Benzylreste fügen sich in den Bereich von Alkylresten ein. Die Phenylreste wirken im Vergleich zu Alkylresten vor allem aufgrund ihrer höheren Gruppenelektro negativität, wodurch die Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}, \equiv^{13}\text{C})$  größer werden. Die Einbindung des Zinnatoms in den Sechsring  $[(\text{CH}_2)_5\text{Sn}]$  (vgl. entsprechende Daten in der Kristallstrukturen in Abb. 14 und Abb. 16) bewirkt ebenfalls eine Erhöhung die Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}, \equiv^{13}\text{C})$ , möglicherweise eine Folge der Bindungswinkel am Zinnatom. Damit kann festgestellt werden, dass auch der Rest am Sn-Atom die Kopplungskonstanten und somit den Bindungscharakter der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung beeinflussen kann.



**Abbildung 11.** Auftragung der Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Abhängigkeit der Reste R am Sn.

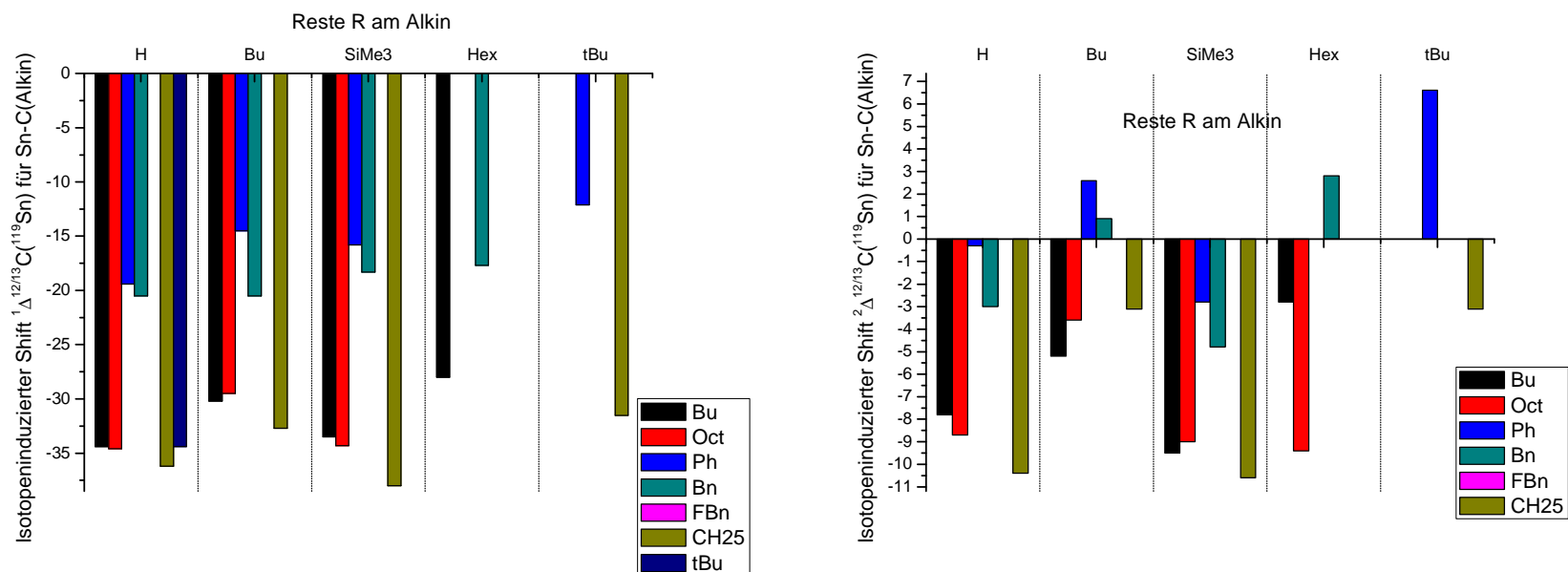
Demgegenüber kann in **Abbildung 11** gezeigt werden, dass dieser Effekt quasi in die andere Richtung nicht funktioniert. Man erkennt, dass die Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  der Reste am Sn-Atom nur in sehr geringem Maße durch die Reste R am Alkin beeinflusst werden. Auch hier sind die Alkyl-Reste ungefähr im gleichen Bereich, wobei die Werte für die Benzyl- und *para*-Fluo-Benzyl-Gruppen insgesamt etwas verkleinert sind, was durch besagte  $\sigma$ - $\pi$ -Hyperkonjugation zustande kommt, wodurch die  $\sigma$ -Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung zu Gunsten der  $\pi$ -Bindung geschwächt wird und so auch kleinere Werte als in den „reinen“ Alkylverbindungen zu erwarten ist.



**Abbildung 12:** 149.1 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge) von **2d(Si)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K, die Sterne kennzeichnen die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten für die  $p$ -ständigen C-Atome der Phenylringe und die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten.

In **Abbildung 12** ist das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2d(Si)** gezeigt. Anhand dieses Spektrums sind die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{29}\text{Si}$  oder  $^{13}\text{C})$  ebenso wie aus den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren abzulesen. Zudem können die Isotopeninduzierte chemischen Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  ausgemessen werden. Damit lassen sich im Prinzip weitere Aussagen über Bindungssituationen treffen, obwohl diese Effekte bei schweren Kernen nur unvollständig verstanden sind. Bemerkenswert ist, dass wie in **Abbildung 13** gezeigt ist, alle  $^1\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  der Alkinkohlenstoffatome negativ sind, d.h. dass das Dublett des Satellittensignals tieffrequent verschoben ist. Dies ist bei keinem Wert für  $^n\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  der Reste R am Zinn der Fall.





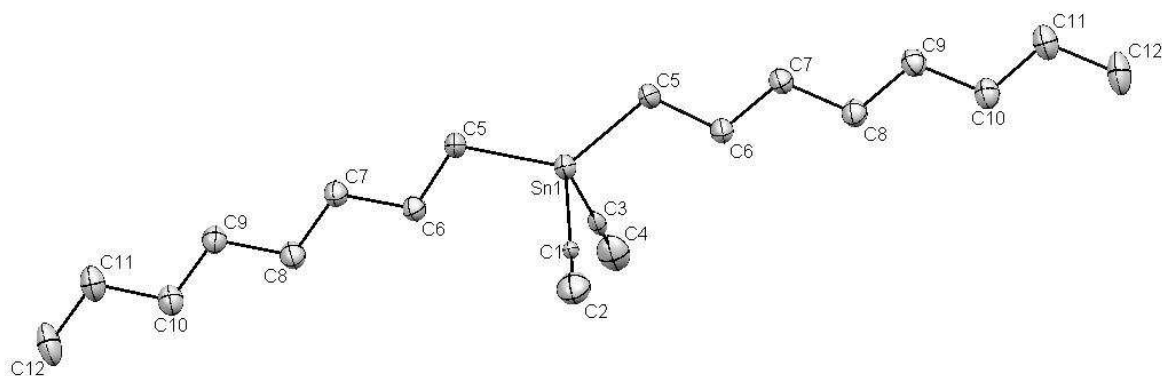
**Abbildung 13:** Auftragung der Isotopeninduzierte chemische Verschiebung  $^1\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  (links) und  $^2\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  (rechts) (eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren ist durch ein negatives Vorzeichen angezeigt) der Alkinkohlenstoffatome in Abhängigkeit der Reste R am Sn.

Ebenso bemerkenswert und bisher noch nie untersucht ist der Einfluss der Reste R am Zinn auf die Isotopeninduzierte chemische Verschiebung  $^1\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  und  $^2\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  der Alkinkohlenstoffatome. Wie aus **Abbildung 13** ersichtlich, beeinflusst sowohl der Phenyl- als auch der Benzyl-Rest die Werte in Richtung einer hochfrequenten Verschiebung. Dass zeigt sich sogar im extremen Fall des Vorzeichenwechsels für  $^2\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  von **2d(Bu)** und **2e(Bu)**. Ähnliche Effekte für den *para*-Fluorobenzyl-Rest sind durch die Aufspaltung der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen zu einem Triplett leider nicht messbar, aber auf der Grund der chemischen und spektroskopischen Ähnlichkeit anzunehmen. Alle anderen Reste am Sn (Bu, Oct,  $(\text{CH}_2)_5$  und  $^t\text{Bu}$ ) verhalten sich ähnlich. Die Reste am Alkin beeinflussen nicht die Isotopen-induzierte chemische Verschiebung  $^n\Delta^{12/13}\text{C}(^{119}\text{Sn})$  an den Resten R am Sn (vergleiche auch **Tabelle 5** und Anhang), weshalb auf entsprechende Abbildungen verzichtet wurde.

### 3.3.2.2 Kristallstrukturanalyse

**Tabelle 3:** Röntgenkristallographische Daten für **2c(H)**, **2d(H)** und **2g(Si)**.

Parameter	2c(H)	2d(H)	2g(Si)
Formel	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> Sn	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Sn	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> Si <sub>2</sub> Sn
Molekulargewicht	395.18 g/mol	322.95 g/mol	383.24 g/mol
Diffraktometer	STOE IPDS II, Mo K <sub>α</sub> , = λ 71.069 pm, Graphit Monochromator		
Kristallform	farblose Nadeln	farblose Plättchen	farblose Plättchen
Dimensionen	0.62 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup>	0.28 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	0.33 x 0.32 x 0.28 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterparameter in pm und °	a=488.20(6)      α=90 b=2786.9(3)    β=107.684(10) c=799.90(10)    γ=90	a=781.80(5)    α=90 b=993.90(7)    β=90 c=1813.00(13)   γ=90	a=1825.7(1)    α=90 b=906.8(1)    β=108.336(3) c=1238.4(1)    γ=90
Volumen in nm <sup>3</sup>	1.0369(2)	1.40876(17)	1.9461(3)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2	4	4
Dichte (berechnet)	1.266 g/cm <sup>3</sup>	1.523 g/cm <sup>3</sup>	1.308 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	412	632	784
Messbereich (θ/°)	2.67 - 26.085	2.05 - 26.13	1.73 – 26.08
Absorptionskoeffizient μ	1.227 mm <sup>-1</sup>	1.789 mm <sup>-1</sup>	1.422 mm <sup>-1</sup>
Temperatur	133(2)	133(2) K	133(2) K
Zahl der gemessenen Reflexe	3775	19011	7042
Unabhängige Reflexe (I>(2σ(I)))	1908	2522	3199
Absorptionkorrektur	numerisch	Numerisch	numerisch
Verfeinerte Parameter	104	154	163
R1(I>(2σ(I))); wR2	0.0369/0.0894	0.0209; 0.0479	0.0162; 0.0384
Max./min. Restelektronendichte [epm <sup>-3</sup> ×10 <sup>-6</sup> ]	1.150/-1.073	0.827/-0.316	0.482/-0.229



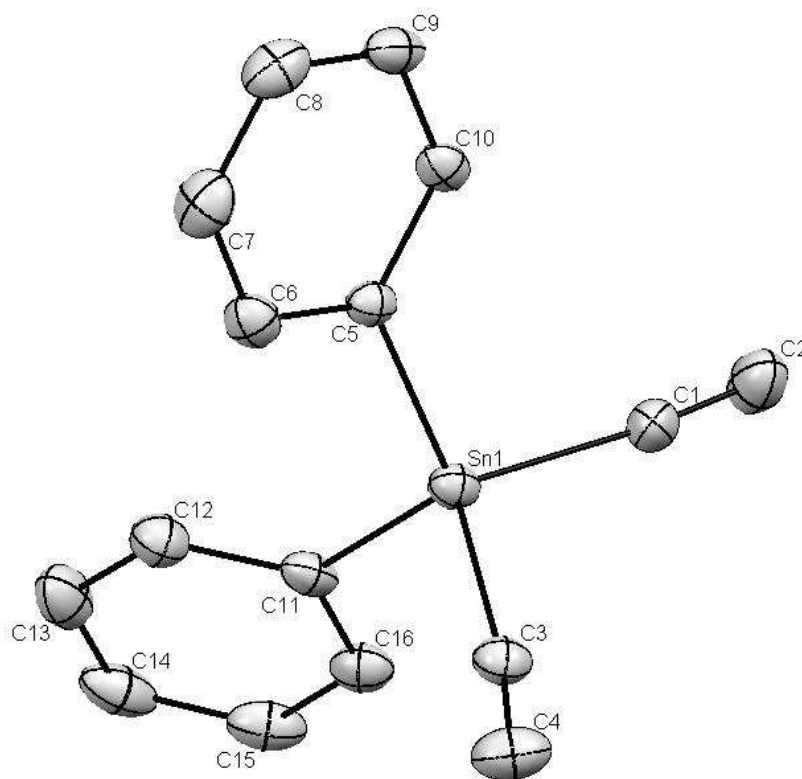
**Abbildung 14:** Kristallstruktur von **2c(H)** (ORTEP, 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden weggelassen) mit ausgewählte Bindungslängen/pm and -winkel/°: Sn1-C1 223.3(7), Sn1-C3 219.3(9), Sn1-C5 213.6(4), C1-C2 100.4(13), C3-C4 106.7(13), C5-Sn1-C5 129.0(2), C5-Sn1-C3 106.08(15), C5-Sn1-C1 104.98(15), C3-Sn1-C1 103.08(19), Sn1-C1-C2 179.1(8), Sn1-C3-C4 177.0(8).

Die Kristallstruktur von **2c(H)** ist in **Abbildung 14** gezeigt. Die Verbindung kristallisiert monoklin ( $P2_1/m$ ). Neben der nachfolgend besprochenen Struktur von **2d(H)** gehört sie zu den ersten strukturell charakterisierten Ethinyl-Zinn-Verbindungen. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen können vernachlässigt werden. Die Umgebung des Zinnatoms ist verzerrt tetraedrisch.

Nahezu alle Bindungslängen und -winkel sind nahe bei den erwarteten Werten von vergleichbaren Alkinen oder Octyl-Zinn-Verbindungen. Die Sn-C5-Bindungslänge ist mit 213.6 pm im Bereich bekannter Octyl-Zinn-Verbindungen (212.9 - 216.6 pm).<sup>[120]</sup> Die Sn-C-Ethinyl-Bindungen sind unerwartet lang und länger als Sn-Alkyl-, aber kürzer als Sn-Cl-Bindungen<sup>[120]</sup> (223.3 pm für Sn-C1 und 219.3 pm für Sn-C3). Dies und die Tatsache, dass die  $C\equiv C$ -Bindungen sehr kurz sind, verglichen mit anderen Alkin-1-yl-Verbindungen der Gruppe 14 (100.4 pm für C1-C2 und 106.7 pm für C2-C3) deuten auf Vibrations- und Librationseffekte<sup>[121]</sup> im Festkörper hin, was diese unerwarteten Bindungslängen bewirkt und in der Literatur erst vor kurzem für ein Ethinylsilan gezeigt wurde.<sup>[122]</sup>

Der Bindungswinkel C5-Sn-C5 (129.0°) ist im Vergleich zu den bekannten Strukturen (119.6°, 116.1° und 117.1° etc.)<sup>[120]</sup> und zum idealen Tetraederwinkel stark vergrößert. Demgegenüber sind die übrigen Winkel mit dem Zinn als Zentralatom kleiner als der Tetraederwinkel (106.08°, 104.98° und 103.08°). Die Abweichung der Sn-C $\equiv$ C-Einheiten von der linearen Geometrie sind gering (179.1° für C2-C1-Sn1 und 177.0(3)° für C4-C3-Sn1). Alle anderen Bindungslängen und -winkel sind im Bereich von Alkylverbindungen und werden vom Zinn-Atom nicht beeinflusst.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich beide Octyl-Gruppen linear anordnen, so dass das Zinn-Atom auf einem Inversionszentrum liegt.



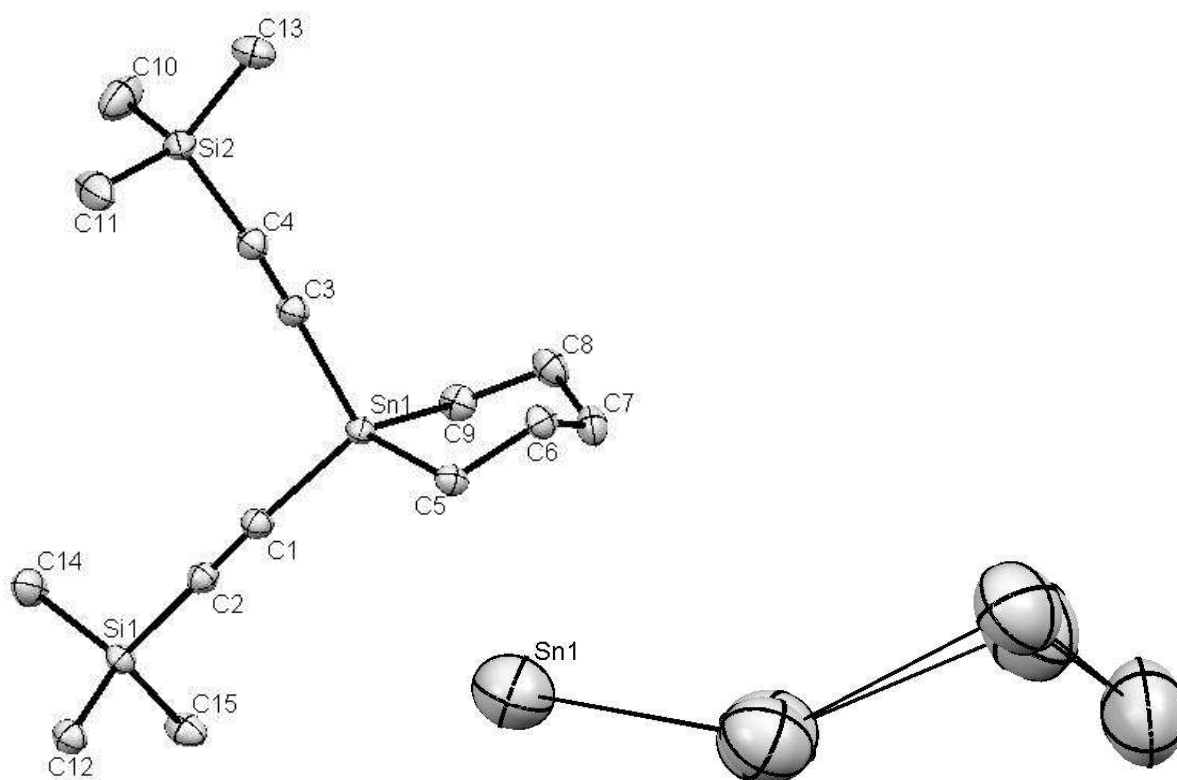
**Abbildung 15:** Kristallstruktur von **2d(H)** (ORTEP, 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden weggelassen) mit ausgewählte Bindungslängen/pm and -winkel/°. Sn1-C1 209.4(3), Sn1-C3 212.3(3), Sn1-C5 211.9(2), Sn1-C11 211.8(3), C1-C2 115.4(5), C3-C4 114.0(5), C1-Sn1-C11 108.84(13), C1-Sn1-C5 109.17(11), C11-Sn1-C5 115.55(11), C1-Sn1-C3 107.59(12), C11-Sn1-C3 107.01(11), C5-Sn1-C3 108.39(11), C2-C1-Sn1 174.8(3), C4-C3-Sn1 172.0(3).

Die Kristallstruktur von **2d(H)** ist in **Abbildung 15** gezeigt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch ( $P2_12_12_1$ ). Neben der vorhergehend besprochenen Struktur von **2c(H)** gehört sie zu den ersten strukturell charakterisierten Ethinyl-Zinn-Verbindungen. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen können vernachlässigt werden. Die Umgebung des Zinnatoms ist verzerrt tetraedrisch.

Alle Bindungslängen und -winkel sind nahe bei den erwarteten Werten von vergleichbaren Alkinen oder Phenyl-Zinn-Verbindungen. Die Sn-C(Ph)-Bindungslängen sind mit 211.9 pm (Sn-C5) und 211.8 pm (Sn-C11) etwas kürzer als in Tetraphenylzinn (214.3 pm)<sup>[123a]</sup> und nahe bei den Werten von Diphenylzinndichlorid (211.4 pm)<sup>[123b]</sup> und einigen anderen Phenylzinnychloriden.<sup>[123c,d]</sup> Wie erwartet sind die Sn-C-Ethinyl-Bindungen etwas verkürzt (209.4 pm für Sn-C1 und 212.3 pm für Sn-C3). Verglichen mit anderen Alkin-1-yl-Verbindungen der

Gruppe 14 <sup>[62]</sup> erscheinen die C≡C-Bindungen (114.0 pm für C3-C4 und 115.4 pm für C1-C2) sehr kurz, aber nicht so stark verkürzt wie bei **2c(H)**.

Die Größe des Bindungswinkel C11-Sn-C5 (115.55°) liegt zwischen den entsprechenden Winkeln in Diphenylzinndichlorid (123.9° und 127.0°) <sup>[123a]</sup> und Tetraphenylzinn (108.9° und 110.5°). <sup>[123b]</sup> Alle übrigen Winkel mit dem Zinn als Zentralatom liegen nahe am Tetraederwinkel von 109.5°. Die Abweichung der Sn-C≡C-Einheiten von der linearen Geometrie sind gering (174.8(3)° für C2-C1-Sn1 und 172.0(3)° für C4-C3-Sn1).



**Abbildung 16:** Kristallstruktur von **2g(Si)** (links: ORTEP, 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden weggelassen; rechts: Teilstruktur, um die leichte Abweichung von der perfekten Sesselkonformation sichtbar zu machen) mit ausgewählte Bindungslängen/pm and -winkel/°. Sn1-C1 209.66(18), Sn1-C3 209.80(17), Sn1-C5 213.29(17), Sn1-C9 213.88(18), C1-C2 120.4(22), C3-C4 120.4(2), Si1-C2 185.30(18), Si2-C4 184.91(19), C2-C1-Sn1 173.55(15), C1-C2-Si1 177.17(15), C4-C3-Sn1 177.82(15), C3-C4-Si2 174.54(16), C1-Sn1-C3 106.98(8), C1-Sn1-C5 108.83(7), C3-Sn1-C5 108.83(7), C1-Sn1-C9 111.12(7), C3-Sn1-C9 113.09(7), C5-Sn1-C9 100.95(8).

Die in **Abbildung 16** gezeigte Verbindung **2g(Si)** kristallisiert monoklin ( $P2_1/c$ ). Soweit Bindungslängen und -winkel mit der bekannten Stannacyclohexanstruktur <sup>[76]</sup> vergleichbar sind, stimmen sie überein. Die Umgebung des Sn-Atoms ist tetraedrisch verzerrt.

Die Bindungslängen Sn-C5 und Sn-C9 (213.29 und 213.88 pm) sind nur leicht verkürzt zum bekannten Stannol.<sup>[76]</sup> Die Abstände Sn-C3 und Sn-C1 (209.8 und 209.66 pm) liegen im Bereich derer für Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannan <sup>[124]</sup> (209.4, 208.4 und 207 pm). Das gleiche gilt für die C≡C-Bindungslängen (C1-C2 und C3-C4 mit je 120.4 pm) und Abstände Si-C2 und Si-C4, die nur leicht verlängert sind (mit 185.3 und 184.91 pm gegenüber 184.6, 184.7 und 184.4 in der Literatur).<sup>[124]</sup>

Die Umgebungen der Si-Atome sind tetraedisch verzerrt und entsprechen denen bekannter anderer Strukturen von Alkynylsilane.<sup>[114,122]</sup> Die Winkel mit dem Zinn als Zentralatom sind bis auf wenige Ausnahmen nahe am Tetraederwinkel, nur C5-Sn-C9 ist erwartungsgemäß verkleinert (100.95°) wohingegen C1-Sn-C9 mit 111.12° und C3-Sn-C9 mit 113.09° vergrößert sind. Die Bindungswinkel, die C≡C-Bindungen einschließen, liegen nahe an der linearen Geometrie (C2-C1-Sn1 mit 173.55, C1-C2-Si1 mit 177.17, C4-C3-Sn1 mit 177.82 und C3-C4-Si2 mit 174.54). In Röntgenkristallographischen Untersuchungen an Cyclohexan <sup>[125]</sup> konnte ein Winkel zwischen 50° und 57° (verschiedene Polymorphe) zwischen der Grundfläche („Sitzfläche“) und der „Lehnen“-Fläche des Sessels festgestellt werden.

Legt man nun Flächen durch die entsprechenden Teile in dem beschriebenen Alkin, ergeben sich Winkel von 63.23° zwischen Ebene(C5-C6-C8-C9) und Ebene(C6-C7-C9) (65° in der Literatur)<sup>[76]</sup> und 35.36° zwischen Ebene(C5-C6-C8-C9) und Ebene(C5-Sn1-C9) (44.39° in der Literatur), wodurch sich ein Winkel von 27.91° zwischen Ebene(C6-C7-C8) und Ebene(C5-Sn1-C9) ergibt (20.61° in der Literatur). Damit wird die Abweichung zwischen C-Atom zu Sn-Atom in solchen Strukturen ersichtlich, was eine weniger starke „Auslenkung“ der C5-Sn-C9-Fläche aus der Grundebene zur Folge hat. Wie in **Abbildung 16** (links) gezeigt liegt hier ein Art twisted-chair-Konformation vor, wobei die beiden Ebenen Ebene(C5-C6-C8) und Ebene(C6-C8-C9) zusammen einen Winkel von 5.66° ergeben (1.39° in der Literatur).<sup>[76]</sup>

### 3.3.2.3 Weitere Charakterisierungsmethoden

Zusätzlich zur NMR-Spektroskopie und der Röntgenkristallographie lassen sich noch weitere Standard-Charakterisierungsmethoden für die hergestellten Alkine verwenden.

So bietet sich besonders die IR-Spektroskopie an, da mit ihr die charakteristischen Banden für verschiedene Gruppen nachgewiesen und quantifiziert werden können.

Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die verschiedenen Streckschwingungen für einfach und zweifach substituierte Alkine zu nennen. So liegen diese für terminale Alkine bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  (CH-Streck) und  $2140\text{--}2100$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streck), sowie für Dialkylalkine bei  $2260\text{--}2200$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streck).<sup>[126]</sup>

Nun ist aufgrund der durch das Zinn-Atom größeren Masse und Kraftkonstante eine Rotverschiebung zu erwarten.<sup>[116]</sup>

So liegen durchweg die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streck-Schwingungen für Dialkynylstannan im Bereich von  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Für Diethynylstannane liegen die CH-Streck-Schwingungen bei  $3250\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streck-Schwingungen bei  $2010\text{ cm}^{-1}$ . Dies bedeutet eine Rotverschiebung von  $50\text{ cm}^{-1}$ , wobei für die unsymmetrische Massenverteilung in den Diethynylstannanen die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streck-Schwingungen teilweise mehr als  $180\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist.

Eine weitere sehr aussagekräftige Charakterisierungsmethode ist die Massenspektrometrie.

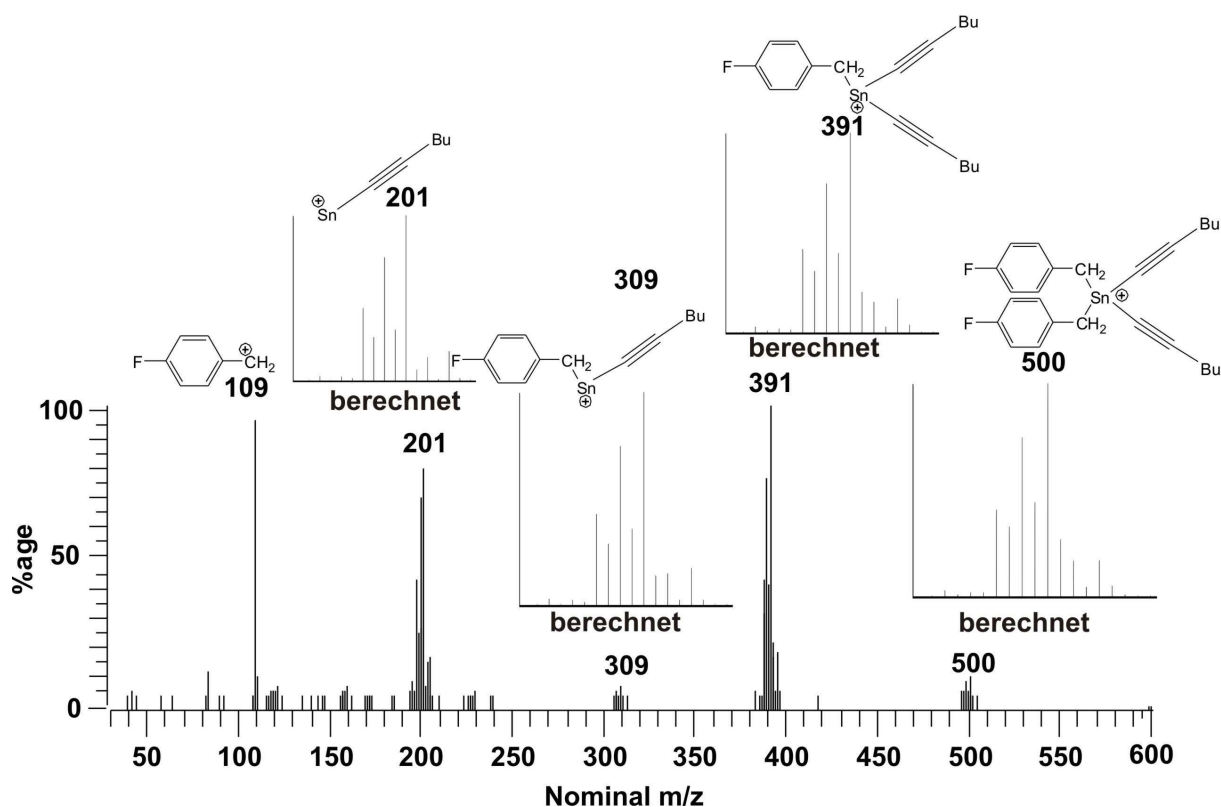
Hierbei ist anhand des Fragmentierungsmusters zu erklären welcher Molekülteil besser ionisierbar ist. So trägt nach Stevensen der Molekülteil mit dem kleineren Ionisierungspotential die Ladung.

Anhand des in **Abbildung 17** EI-Massenspektrums und den passenden Berechnungen der Fragmentierungen<sup>[127]</sup> lässt sich sehr gut die Isotopenverteilung der einzelnen Fragmentierungen erkennen. Wie eingangs schon erwähnt, besitzt das Zinn 10 natürliche Isotope, die für jedes Fragment ein entsprechendes Muster ergeben.

Für die Lageangabe und die Intensität der Fragmente wird immer der intensivste Peak angegeben ( $^{120}\text{Sn}$ ). In allen untersuchten Verbindungen ist, wenn überhaupt, der  $\text{M}^+$ -Peak in nur sehr geringer Intensität zu erkennen, was auf eine sehr leichte Fragmentierung hindeutet.

Die erwähnte Regel für die Ionisierung ist in der Abbildung sehr schön zu erkennen. So sind die intensivsten Peaks (391 und 201) Signale, in denen eine bzw. zwei Alkin-Gruppen noch am Zinn vorhanden sind, wohingegen der schlechter ionisierbare

*para*-Fluor-Benzyl-Rest abgespalten wird. Dieses Fragment (109, *para*-Fluoro-Benzyl-Kation) ist ebenso besonders gut zu erkennen. In den meisten Fällen sind die Fragmentierungsmuster analog zu dem abgebildeten und die einzelnen Gruppen am Zinn werden nach und nach abgespalten, wobei bis zuletzt eine sehr gut ionisierbare Alkin-Gruppe am Zinn-Atom verbleibt.



**Abbildung 17:** EI-Massenspektrum der Verbindung **2f(Bu)**, über den einzelnen Fragmentierungen sind die berechneten Isotopenverteilungen <sup>[127]</sup> mit dem zugehörigen Fragment angezeigt.



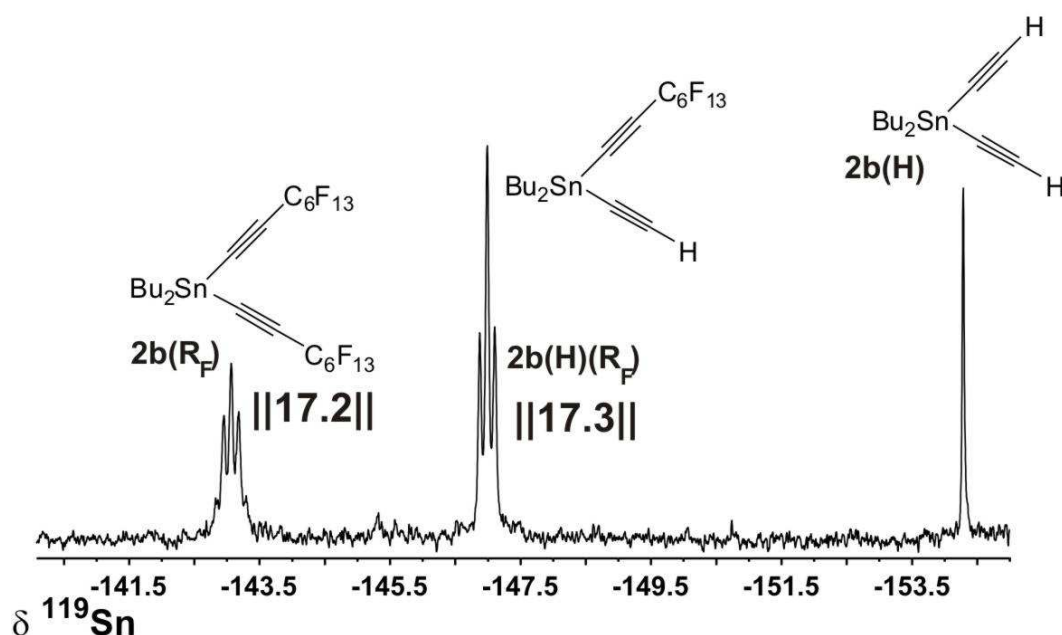
### 3.3.3 Gemischte Alkine

Neben den gleichartig substituierten Dialkinen ist es von besonderem synthetischem Nutzen, wenn man in der Lage ist zwei unterschiedliche Alkingruppen an das Zinn-Atom anzufügen.

So ist eine Möglichkeit das Mischen und Erhitzen zweier Dialkinylstannane, wobei eines im Überschuss vorliegen kann, für den Fall, dass die Mischung destillativ gereinigt werden soll.

Versetzt man nun Dibutyldi(ethinyl)stannan **2b(H)** mit zwei Äquivalenten des perfluorierten Dialkins **2b(R<sub>F</sub>)** und erhitzt, so bringt man das Reaktionsgleichgewicht auf Produktseite. Es lässt sich auch eine Fraktion destillativ abtrennen, die vom Siedepunkt nicht **2b(H)** entspricht.

Vermisst man jedoch diese Fraktion, muss man feststellen, dass die Austauschreaktion der Alkingruppen reversibel ist und analog zu den Beobachtungen in der Literatur <sup>[124]</sup> ein statistisches Gemisch aus allen drei Dialkinen vorliegt (vgl. **Abbildung 18**).



**Abbildung 18:** 149.1 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge) der nach fraktionierte Destillation aus der Umsetzung von **2b(H)** mit Überschuss **2b(R<sub>F</sub>)** erhaltenen Fraktion in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K.

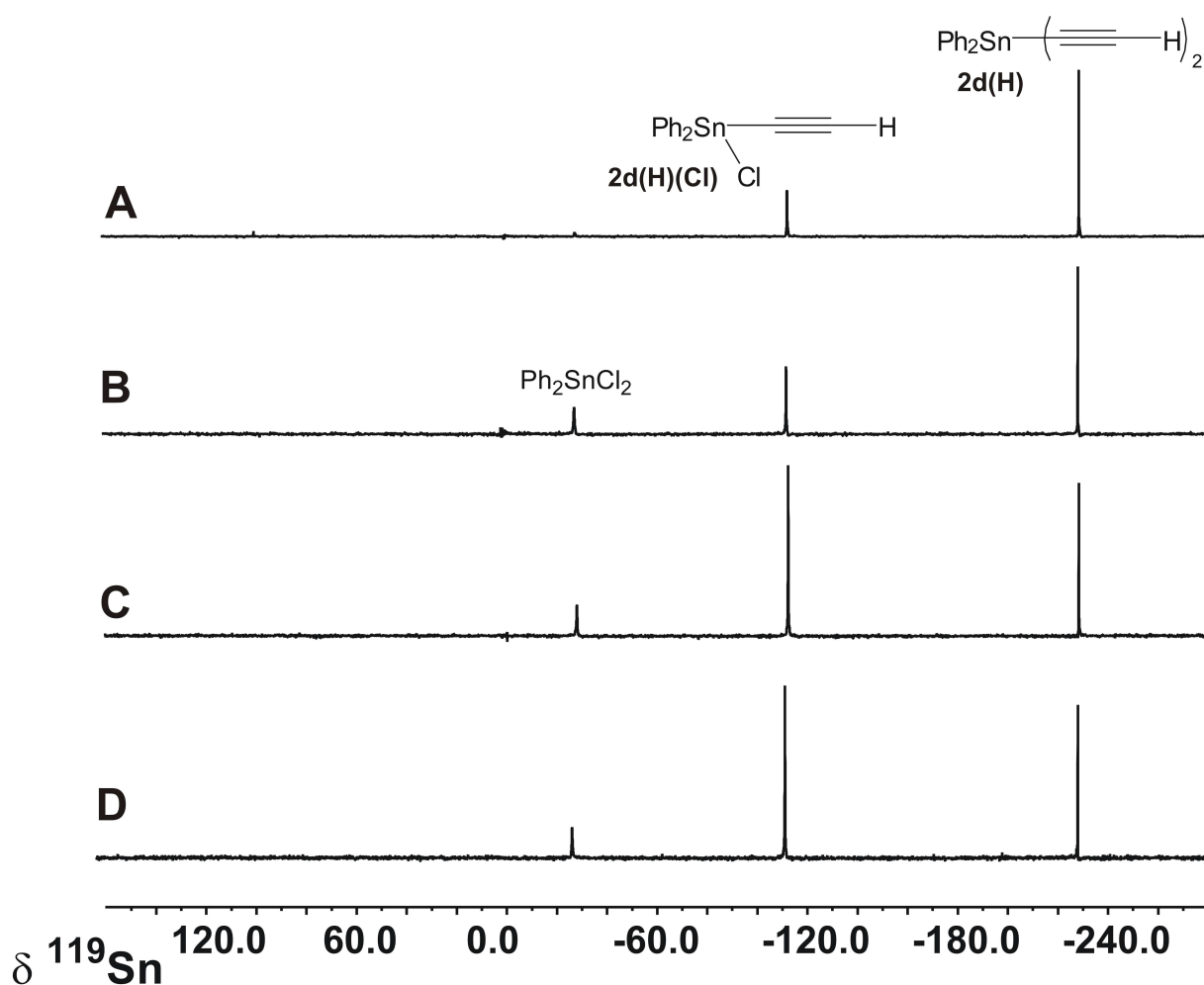
Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, dass das vorhandene Dialkin mit dem Ausgangshalogenid erneut umgesetzt wird. So sollte ein Halogen-Alkin-Austausch stattfinden und das entstehenden Diorganyl(alkinyl)zinnchlorid kann mit weiteren lithiierten Alkinen oder Grignards umgesetzt werden.

Weiterhin wäre hier die Möglichkeit gegeben weitere funktionelle Gruppen durch Salzmetathese einzuführen.

Wie in **Abbildung 19** nun gezeigt ist wurde Diphenyldi(ethinyl)stannan gewählt und mit Diphenylzinndichlorid umgesetzt. Zu Beginn ist wenig Umsatz zu erkennen, da das Dichlorid nur schlecht in Lösung geht.

Erhitzt man die Lösung und gibt weiteres Chlorid zu, so wird die Reaktion auf Produktseite getrieben. Jedoch kann auch hier nur eine Mischung aus beiden Alkinen erhalten werden. <sup>[128]</sup>

Auch ein großer Überschuss an Dichlorid und langes Erhitzen führt nicht zu dem gewünschten reinen Alkin.



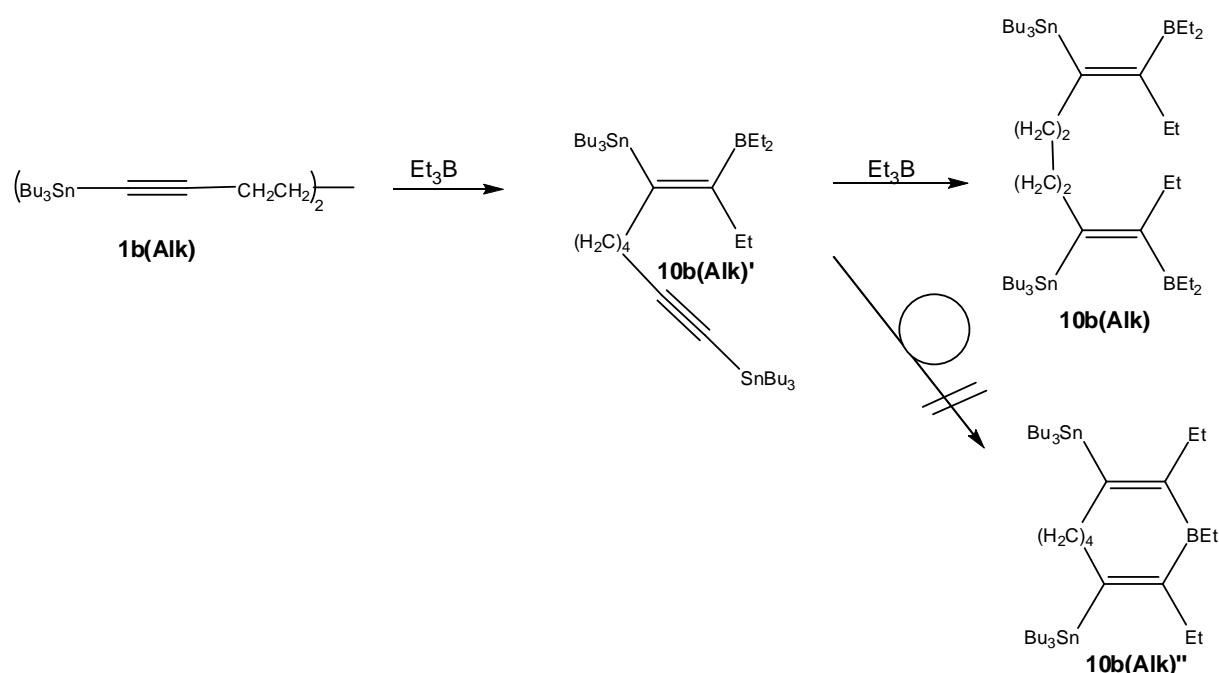
**Abbildung 19:** 149.1 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge) der Umsetzung von 2d(H) mit  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. A) Nach Zugabe von einem Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  bei RT, B) nach 1h Erhitzen auf 70°C, C) weitere Zugabe von ca. 2 Äquivalenten  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  nach 3 h bei RT, D) weitere 4h Erhitzen auf 70°C.

So bleibt festzustellen, dass die bisher untersuchten Versuche (Mischen zweier Alkine oder Mischen eines Alkins mit dem Ausgangshalogenid) nicht die gewünschten Produkte liefern. Diese wären hervorragende Ausgangsverbindungen für unsymmetrisch substituierte Stannole gewesen.

### 3.4 Organoborierung von Monoalkynylstannanen mit Trialkyl- und Triarylboranen

Die Organoborierung von Monoalkynylstannanen ist ein gut untersuchter Reaktionstyp <sup>[57,129]</sup> und die einfachste Form der Organoborierung (bei Verwendung von Trialkylboranen). Dennoch lässt sich hier das bisherige synthetische Potential noch weiter ausschöpfen, indem man die Reste am Sn und am Alkin ändert bzw. die Reste am B variiert. So kann man zusätzlich zur vorhandenen Alkynyl-Gruppe eine zweite Angriffsstelle durch Verwendung eines Diins einführen.

Verwendet man das eingangs besprochene 1,8-Bis(tributylstannyl)octadi-1,7-in **1b(Alk)** als „Monoalkin“ sollte die erste Organoborierungsreaktion mit Et<sub>3</sub>B normal verlaufen und die Verbindung **10b(Alk)'** ergeben. In einem zweiten Reaktionsschritt könnte die intermolekulare Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Triethylboran in Konkurrenz mit der intramolekularen Organoborierung der zweiten Alkinfunktion stehen (9-Ring **10b(Alk)''**; vgl. Schema 8).



**Schema 8:** Mögliche Reaktionsfolge bei der Organoborierung von **1b(Alk)** mit Et<sub>3</sub>B.

Tatsächlich fällt bei der 1:1-Reaktion eine Mischung aus nicht reagiertem Alkin, **10b(Alk)'** und dem diorganoboriertem **10b(Alk)** an. Auch beim Erhitzen der Reaktionsmischung auf 60°C über mehrere Stunden können im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum keine neuen Resonanzen ausgemacht werden, was bedeutet, dass keine

intramolekulare Organoborierung zu **10b(Alk)**“ stattfindet. Ebenso wirken die in der Mischungen vorhandenen Organoborierungsprodukte nicht als eigenständige Organoborierungsreagenzien. Versetzt man dahingegen das Alkin **1b(Alk)** mit 2 Äquivalenten  $\text{BEt}_3$  oder einem Überschuss, so erhält man glatt das gezeigte **10b(Alk)**. Ein solches Verhalten steht im Einklang mit den Beobachtungen für entsprechende Trimethylsilyl-substituierte Diine.<sup>[130]</sup>

**10b(Alk)** kann sich mit seiner Vielzahl an reaktiven Stellen nützlich für weitere Umsetzung erweisen. So besitzen Alkenyl-Bor-Verbindungen eine weite Anwendung in der organischen Synthese<sup>[131]</sup>, der Photo-<sup>[132]</sup> und Koordinationschemie<sup>[133]</sup>. Die NMR-spektroskopischen Daten der erhaltenen Organoborierungsprodukte sind in **Tabelle 6** angegeben und entsprechen den Erwartungen.

Variiert man nun z.B. die Substituenten am B-Atom, so ist die erste nahe liegende Option, neben anderen symmetrischen Trialkylboranen, das Boran 9-Et-9-BBN **4**, das schon in einigen Reaktionen<sup>[134]</sup> seine Eigenschaften als Organoborierungsreagenz unter Beweis gestellt hat. Es besteht die Möglichkeit, dass die B-Et-Bindung oder der Borabicyclo[3.3.1]nonan-Ring geöffnet wird. Wie beschrieben gibt es hier die Konkurrenz-Reaktion zwischen dem kinetischen Produkt (9-BBN-Ring wird geöffnet) und dem thermodynamischen Produkt (Et-Gruppe wird übertragen).

Da in den meisten Fällen bisher nur mit relativ kleinen Resten am Alkin gearbeitet wurde, wurde hier mit dem Alkin **1a(Fc)** gearbeitet. Zusätzlich zu der veränderten sterischen Situation durch den Ferrocenyl-Rest, besteht die Möglichkeit der verbesserten Tendenz zur Kristallisation der möglichen Produkte. Interessanterweise wird zwar in diesem Fall auch das kinetische Produkt **11a(Fc)** erhalten, was sich leicht aus den NMR-spektroskopischen Daten ableiten lässt (vgl. **Tabelle 6**; breites  $^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$ -NMR-Signal Resonanz der B-Et-Gruppe und eines  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -NMR-Signals begleitet von Satelliten für  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})=76.5\text{ Hz}$ ), jedoch lagert dieses nicht in das thermodynamische Produkt um. Leider konnten bisher noch keine geeigneten Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

## Spezieller Teil

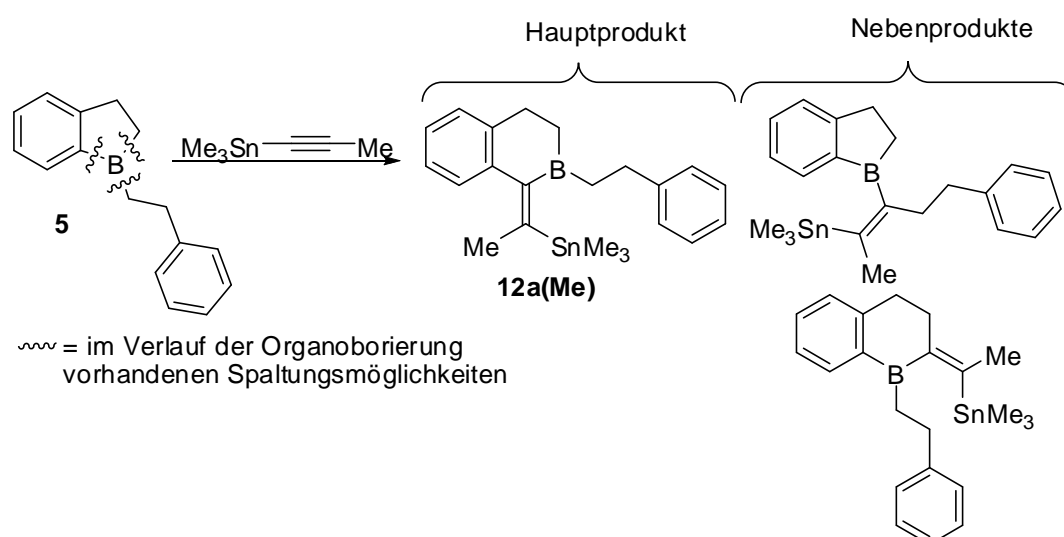
**Tabelle 6:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Daten in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[a]</sup> oder  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> der Organoborierungsprodukte von Monoalkinylstannanen bei 296 K, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  (X =  $^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || ||, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ), wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\text{R}_3\text{Sn}$	$\text{Sn-C=}$ $\text{Sn-C}\equiv$	$\delta^{13}\text{C}$ $=\text{C-B/}$ $\equiv\text{C}$	$\text{R-C=}$	$\text{BR}'_2$	$=\text{C-R}'$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
<b>10b(Alk)</b> <sup>[b,c]</sup>	11.2 [386.3]/ 11.0 [312.6], 27.4 [58.9]/ 28.0 [61.0], 29.8 [19.5]/ 29.8 [18.6], 13.9/13.9	140.1 [452.0]/ 111.7 [76.9]	163.2 br/ 81.5 [398.8]	34.3 [53.6], 30.3 [9.1]	22.1 br, 9.3	23.3 [76.3] 14.0 [9.3]	-55.8 (Alken) -72.2 (Alkin)	n.m.
<b>10b(Alk)</b> <sup>[b]</sup>	11.0 [311.0], 29.9 [19.1], 28.1 [59.1], 13.9	140.4 [451.6]	163.0 br [63.0]	35.1 [52.9], 31.8 [9.0]	22.2 br, 9.3	23.4 [77.1], 14.9 [9.5]	-55.7 (2.8)	83.0 (1300)
<b>11a(Fc)</b> <sup>[a]</sup>	-4.7 [325.7]	146.6 [530.0]	168.3 br	69.2 (Cp), 91.4 [70.0] C- <i>i</i> , 69.9 (C <sub>2,5</sub> ), 67.3 (C <sub>3,4</sub> )	24.3 br, 9.8/ 31.0 br, 22.8, 30.2, 31.8, 35.4 [76.5]		-48.9 (8.9)	81.8 (1430)
<b>12a(Me)</b> <sup>[a,d]</sup>	-6.5 [331.3]	147.9 [496.1]	159.8 br	23.2 [59.6]	endo: 31.5, 30.6 (br), exo: 25.8 (br), 29.2, 144.4, 127.8, 128.3, 125.4	138.5 (C1) [85.0], 127.4 (C2), 127.4 (C3), 134.2 (C4), 125.7 (C5), 128.9 (C6) [7.0]	-42.2 (7.5)	82.2 (710)
<b>12a(Fc)</b> <sup>[a,e]</sup>	-2.8 [329.1]	143.1 [520.0]	160.0 br [67.5]	69.4 (Cp), 89.0 [53.2] C- <i>i</i> , 69.2 (C <sub>2,5</sub> ), 68.2 (C <sub>3,4</sub> )	endo: 31.4, 30.5 (br), exo: 26.6 (br), 29.5, 144.4, 127.8, 128.3, 125.4	140.5 (C1) [89.8], 133.0 (C2), 126.0 (C3), 133.4 (C4), 126.1 (C5), 129.1 (C6) [8.1]	-54.7 (4.8)	81.5 (1320)
<b>13a(Me)</b> <sup>[b,f]</sup>	-1.1 [371.3]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	261.3	-0.9 (275)
<b>14a(Me)</b> <sup>[b,g]</sup>	-5.7 [390.4]   2.4	145.4 [78.0] br	167.8 [503.7]	26.1 [56.7]	114.4   22.5   C- <i>i</i> br <sup>[h]</sup>	116.2   22.5   C- <i>i</i> <sup>[h]</sup>	-68.2 (62.0)	71.8 (1200)

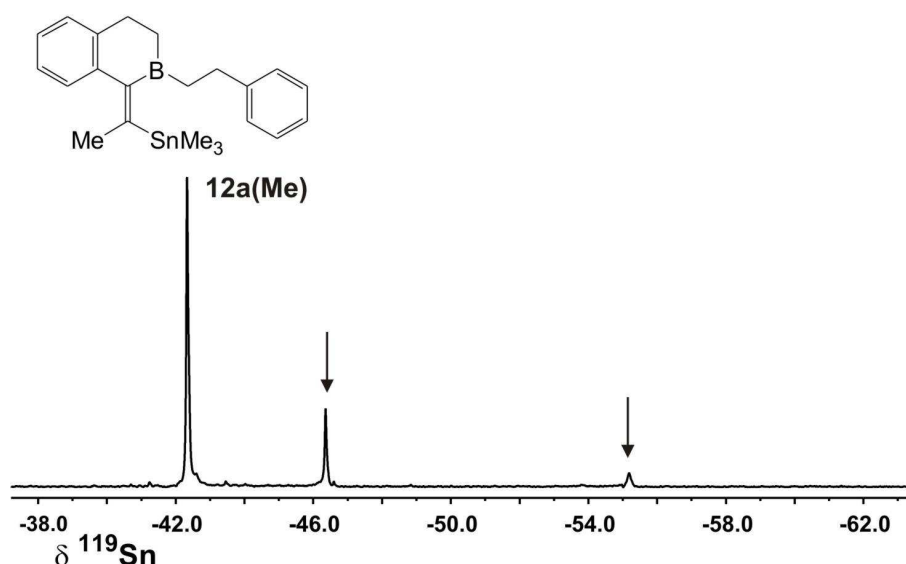
[c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.6 [8.7](CH<sub>2</sub>), 28.7 [n.o.](CH<sub>2</sub>). [d]  $\delta^{119}\text{Sn}$  (Nebenprodukte major/minor): -46.4 (5.8)/-55.2 (11.0)  $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für Nebenprodukt: -6.5 [330.8] (Me<sub>3</sub>Sn)/-8.0 [321.2] (Me<sub>3</sub>Sn), 159.2 br (B-C=), andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden; [e]  $\delta^{119}\text{Sn}$  (Nebenprodukt): -50.9 (4.0),  $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für Nebenprodukt: -4.0 [329.1] (Me<sub>3</sub>Sn), 162.0 br (B-C=), andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden; [f]  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten: B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: -126.9 m *ortho*, -155.3 t ||21.4|| *para*, -160.1 m *meta*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: -135.1 m *ortho*, -156.8 t ||19.7|| *para*, -160.1 m *meta*. [g]  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten: B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: -121.9 m *ortho*, -147.7 tt ||20.6|| ||5.6|| *para*, -161.6 m *meta*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: -139.6 m *ortho*, -151.6 tt ||19.9|| ||2.3|| *para*, -162.6 m *meta*. [h] die weiteren Phenyl-Kohlenstoffatome der Perfluorophenylreste wurden nicht zugeordnet.

Wählt man nun ein Boran mit drei unterschiedlichen Bor-Kohlenstoffbindungen, so wird die Organoborierung interessant hinsichtlich der Produktverteilung, da wie anderweitig beschrieben <sup>[135]</sup> entweder eine Mischung aller möglichen Produkte oder selektiv auch nur ein Produkt entstehen kann. In letzterem Fall ist weiterhin zu untersuchen, ob sich an die primäre Reaktion Umlagerungen anschließen.<sup>[94]</sup>

Hierzu wurde das vorher schon besprochene Boran **5** mit den Monoalkinen **1a(Me)** und **1a(Fc)** umgesetzt. Im Gegensatz zur Literatur <sup>[136]</sup> konnte hier vor allem das Organoborierungsprodukt erhalten, in dem die B-Phenyl-Bindung gespalten wurde. Für **1a(Fc)** wurde nur eins der mögliche Nebenprodukte (ca. 15%) im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum nachgewiesen, für **1a(Me)** sind in geringen Mengen beide Nebenprodukte enthalten (ca. 15% und 5%, vgl. **Abbildung 20** und **Schema 9**).



**Schema 9:** Reaktion zwischen Boran **5** und (Propinyl)trimethylstannan **1a(Me)**, die zum Produkt **12a(Me)** als Hauptprodukt und den gezeigten Nebenprodukten führt.



**Abbildung 20:**  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) der Reaktionsmischung von **1a(Me)** mit **5** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Die Pfeile zeigen die beiden möglichen Nebenprodukte, die zu geringen Mengen vorhanden sind.

Als Triebkräfte kann hier zum einen die Bildung eines thermodynamisch bevorzugten 6-Rings, als auch der Bruch der reaktiveren B-C(Phenyl)-Bindung (im Vergleich zu den B-Alkyl-Bindungen) angenommen werden. Besonders gut lässt sich das Hauptprodukt NMR-spektroskopisch charakterisieren.

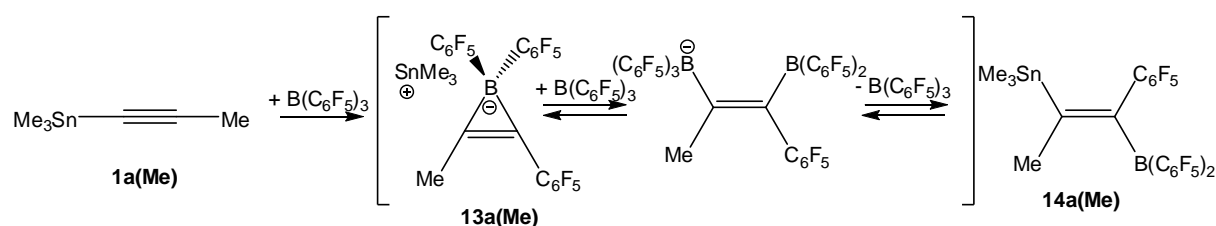
Durch die Organoborierungsreaktion verschwindet die breite  $^{13}\text{C}(\text{BC})$ -NMR-Resonanz im aromatischen Bereich, was sehr einfach nachzuweisen ist. Zudem erfolgt für das Signal des C1-Atoms eine Verschiebung zu tiefen Frequenzen und es besitzt nun  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten (85.0 bzw. 89.8 Hz), typisch für eine vicinale  $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$  Kopplung über eine C=C Bindung. Alle weiteren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen liegen in den erwarteten Bereichen (**Tabelle 6**).

Wechselt man nun zu der um vieles stärkeren Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran **8**, sollte im Prinzip ein vergleichbares Reaktionsmuster wie bei  $\text{BET}_3$  erwartet werden. Dies konnte bei **8** mit nicht aktivierten Alkinen erst vor kurzer Zeit gezeigt werden.<sup>[136]</sup> Untersucht man dagegen die Reaktion der Alkine **1a(H)**, **1a(Me)** und **1a(Fc)** mit **8** ergeben sich teilweise überraschende Befunde. In allen Fällen tritt im  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum eine Resonanz bei ca. 260 ppm auf.

Für die Reaktionen mit **1a(H)** und **1a(Fc)** liegt das Hauptsignal in dieser Region. Im Falle von **1a(Me)** kann das Hauptsignal in der Region eines Organoborierungsproduktes gefunden werden (vgl. **Tabelle 6**).

Wie schon in der Literatur zum einen postuliert <sup>[137]</sup> und zum anderen in Messungen nachgewiesen,<sup>[138]</sup> kann ein solches Signal bei hohen Frequenzen eindeutig dem Trimethylstannyl-Kation zugeordnet werden. Ein relativ scharfes Signal im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei ca. -1 ppm zeigt die Präsenz von tetrakoordiniertem Bor an, eine Art Borat-Anion, als Partner des Stannyl-Kations. Da Tetrakis(pentafluorophenyl)borat,<sup>[139]</sup> sein <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei ca. -17 ppm hat, ist hier von einer anderen Struktur auszugehen, z. B. wie in **Schema 10** gezeigt.

Bisher konnten leider keine befriedigenden <sup>1</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR-Daten des Anions erhalten werden, die diesen Strukturvorschlag eindeutig bestätigen. Aber das Vorhandensein des Trimethylstannyl-Kations und die hochfrequente Verschiebung im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum im Vergleich zu bekannten Boraten sind Indizien für ein solches Anion. Die Lage des <sup>11</sup>B-NMR-Signal für das Organoborierungsprodukt entspricht den Erwartungen. Die für die Umsetzungen mit **1a(H)** und **1a(Fc)** erhaltenen NMR-Daten sind im Anhang zu finden.



**Schema 10:** Reaktionsverlauf zwischen (Propinyl)trimethylstannan **1a(Me)** und  $B(C_6F_5)_3$  **9** der über das postulierte Intermediat **13a(Me)** zum Organoborierungsprodukt **14a(Me)** führt.

Betrachtet man sowohl das <sup>119</sup>Sn- als auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **14a(Me)** genauer, so lässt sich am <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal eine Verbreiterung ausmachen und das <sup>13</sup>C-NMR-Signal ist zum Triplett aufgespalten.

Die Verbreiterung lässt sich mit der partiell relaxierten <sup>119</sup>Sn-<sup>11</sup>B-Kopplung durch den *trans*-ständigen Boryl-Rest erklären und die Aufspaltung kommt durch eine Kopplung der *ortho*-Fluor-Atome, des *cis*-ständigen Phenylringes zustande.

Da dies einer <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F Kopplung über sechs Bindungen [<sup>6</sup>*J*(<sup>13</sup>C,<sup>19</sup>F)] entsprechen würde, ist für die peripheren <sup>13</sup>C-Kerne ein „through-space“-Kopplungsmechanismus anzunehmen.<sup>[140]</sup> Gestützt wird diese Vermutung durch die Abwesenheit der <sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F Kopplung über fünf Bindungen.



Desweiteren ist es sehr erwähnenswert, dass sich nach einiger Zeit bei der Zersetzung der in der Mischung enthaltenen Produkte die bekannte Verbindung Trimethyl(pentyfluorophenyl)stannan **14a'** bildet. Entsprechende NMR-spektroskopische Daten finden sich im Anhang.

Ebenso konnte aus einer NMR-Probe einer Umsetzung von **1a(H)** mit **9** mittels langsamer Hydrolyse die Boronsäure Pentafluorophenylboronsäure **14** kristallin erhalten werden. Bereits 2004 wurde die Struktur von *Horton et al.*<sup>[141]</sup> zwar schon gelöst, jedoch liegt hier ein weiteres Polymorph vor, weswegen sich eine vergleichende Ansicht beider Strukturen anbietet (dieses Verhalten verschiedene Polymorphe auszubilden ist bisher nur für wenige Boronsäurederivate bekannt).<sup>[142,143,144,145,146]</sup>

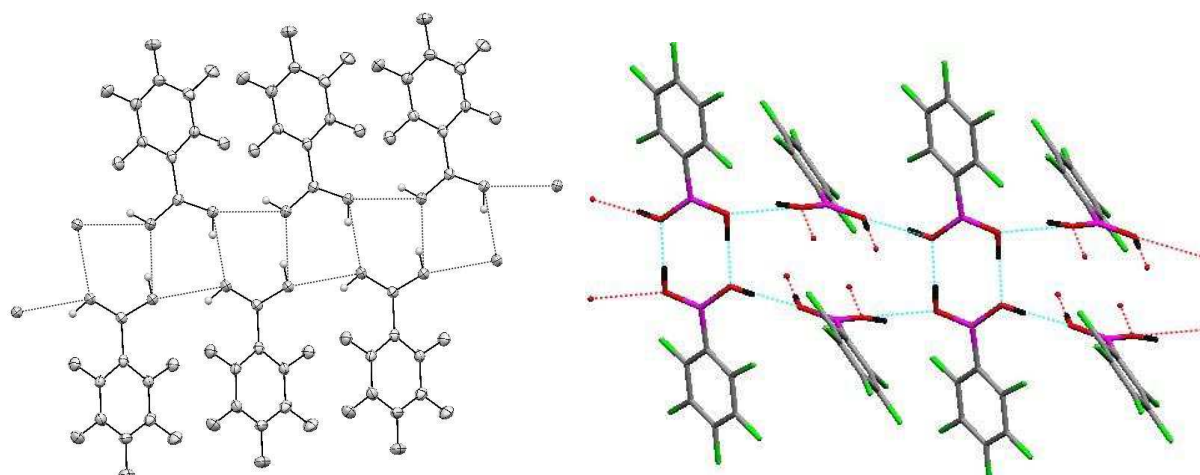
Die frühere Struktur kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei die in dieser Arbeit dargestellte in  $P2_1$  kristallisiert. Erwartungsgemäß weichen die meisten Bindungslängen und -winkel nicht stark voneinander ab (siehe **Tabelle 8**).

Es fällt jedoch auf, dass die Verdrillung der  $BO_2$ -Einheit zum perfluorierten Phenylring unterschiedlich ist ( $28.44^\circ$  im Vergleich zur Literatur mit  $38.25^\circ$ ).

Bei Betrachtung eines einzelnen Moleküls können sonst keine weiteren Unterschiede festgestellt werden. Bei genauer Ansicht der Packungsmuster fällt auf, dass in der Literatur-Struktur eine 2-dimensionale Kettenstruktur vorliegt, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommt, und in der zwei unterschiedliche, sich abwechselnde Phenyl-Anordnungen vorliegen. In der neuen Struktur ist das nicht der Fall. Wie in **Abbildung 21** vergleichend dargestellt, gibt es für **14** nur eine Anordnung der Phenylgruppen innerhalb der 2-dimensionalen Kettenstruktur.

**Tabelle 7:** Röntgenkristallographische Daten für **14** und **14-Literatur**.<sup>[141]</sup>

Parameter	14	14-Literatur
Formel	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> BF <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> BF <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	211.89 g/mol	211.89 g/mol
Diffraktometer	STOE IPDS II, Mo K <sub>α</sub> , = λ 71.069 pm, Graphit Monochromator	Nonius Kappa CCD area-detector diffractometer, Mo K <sub>α</sub> , = λ 71.073 pm, Graphit Monochromator
Kristallform	farblose Prismen	farblose Plättchen
Dimensionen	0.23 x 0.23 x 0.14 mm <sup>3</sup>	0.18 x 0.07 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
Gitteparameter in pm und °	a = 742.90(16)      α = 90 b = 500.90(12)      β = 96.267(18) c = 989.4(2)      γ = 90	a = 1262.14(6)      α = 90 b = 629.49(2)      β = 98.254(2) c = 939.73(4)      γ = 90
Volumen in nm <sup>3</sup>	0.36597(14)	0.73889(5)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.923 g/cm <sup>3</sup>	1.905 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	208	416
Messbereich (θ/°)	2.07 - 26.05	2.91 - 27.485
Absorptionskoeffizient μ	0.218 mm <sup>-1</sup>	0.216 mm <sup>-1</sup>
Temperatur	133(2) K	120(2) K
Zahl der gemessenen Reflexe	2758	5560
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	1152	1186
Absorptionskorrektur	-	multi-scan
Verfeinerte Parameter	129	135
R1(I > 2σ(I)); wR2	0.0398; 0.0893	0.044; 0.102
Max./min.	0.171/-0.161	0.27/-0.31
Restelektronendichte [epm <sup>-3</sup> × 10 <sup>-6</sup> ]		



**Abbildung 21:** 2-dimensionale Kettenstruktur für **14** (links) und **14-Literatur** (rechts)<sup>[141]</sup>. Klar erkennbar ist, dass im neuen Polymorph nur eine Anordnung der Phenylgruppen vorliegt, wohingegen es in der Literatur zwei verschiedene Anordnungen gibt.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° für **14** und **14-Literatur**,<sup>[141]</sup> zum besseren Vergleich wurde in der Tabelle für **14** die Nummerierung aus der Literatur übernommen.

Abstände/pm	<b>14</b>	<b>14-Literatur</b>
B1-O1	136.0(4)	136.2(2)
B1-O2	135.4(4)	135.5(5)
B1-C1	158.4(4)	157.9(3)
C1-C2	139.6(4)	138.5(3)
C2-C3	138.2(4)	138.4(3)
C3-C4	137.4(4)	137.2(3)
C5-C6	138.2(5)	137.4(3)
C6-C1	139.2(4)	138.9(3)
Winkel/°		
O2-B1-O2	119.4(3)	119.55(18)
C1-B1-O1	118.1(3)	118.24(17)
C1-B1-O2	122.5(3)	122.20(18)
B1-C1-C2	123.1(3)	121.92(16)
B1-C1-C6	122.3(3)	122.73(17)
C1-C2-C3	123.4(3)	123.04(17)
C2-C3-C4	119.(3)	119.28(17)
C3-C4-C5	119.6(3)	119.79(16)
C4-C5-C6	119.3(3)	119.45(17)
C5-C6-C1	123.4(3)	123.07(17)
C6-C1-C2	114.6(2)	115.31(16)
Ebene C1-C2-C3-C5-C5-C6 zu	28.44	38.35
Ebene O1-B1-O2		

## 3.5 Organoborierung von Bisalkinylstannanen

### 3.5.1 Organoborierung mit verschiedenen Trialkyl- und Triarylboranen

#### 3.5.1.1 Spezialfall - Die 1:1 Reaktionen

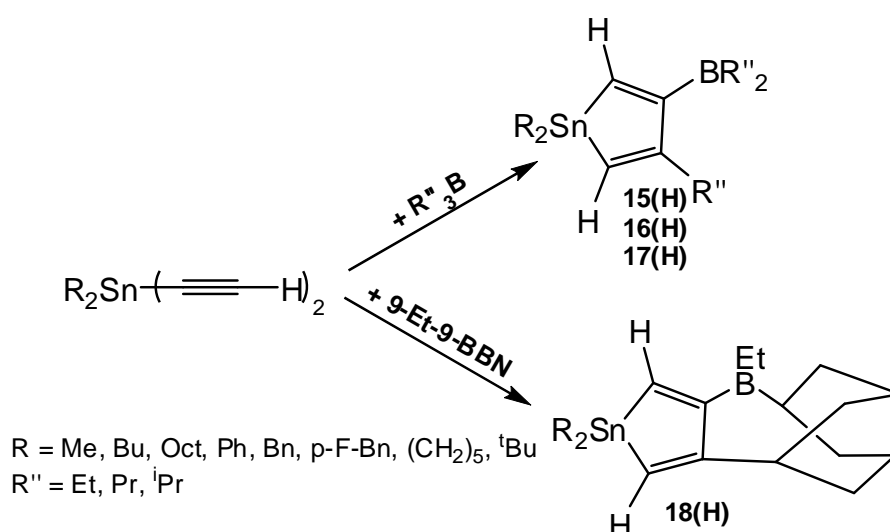
Variiert man die Substitution des Zinn-Atoms, so kann man durch das Einführen einer zweiten Alkinylfunktion die Reaktion in Richtung von Metallacyclen steuern.<sup>[117,147]</sup>

Für den „einfachen“ Fall von Diethinylstannanen in einer Reaktion mit Trialkylboranen (**3**, **4**, **6**, **7**) erhält man in allen Fällen in quantitativer Ausbeute die entsprechenden 1-Stanna-cyclopenta-2,5-diene (Stannole) (vgl. **Schema 11**).

Die Reaktionen verlaufen sowohl in unpolaren (Hexan, Benzol, Toluol), als auch polaren (Chloroform, Methylenchlorid, THF) Lösungsmitteln in gleicher Weise. Nach Zugabe des Borans zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung des Dialkyls, können die Stannole innerhalb weniger Stunden erhalten werden, wobei die Reaktion optisch durch eine Gelbfärbung der Lösung angezeigt wird.

Einzig Diphenyldiethinylstannan zersetzt sich bei der Reaktion mit Triisopropylboran. Die so erhaltenen Reaktionslösungen sind in ihrem Reinheitsgrad für weitere Umsetzung direkt geeignet und bedürfen keiner weiteren Reinigung.

Anders als in der Literatur<sup>[134b]</sup> konnte bei der Reaktion mit **4** nur die Erweiterung der Borabicyclo[3.3.1]nonan-Einheit beobachtet werden. Eine Übertragung der Et-Gruppe wurde in keinem der untersuchten Fälle festgestellt.



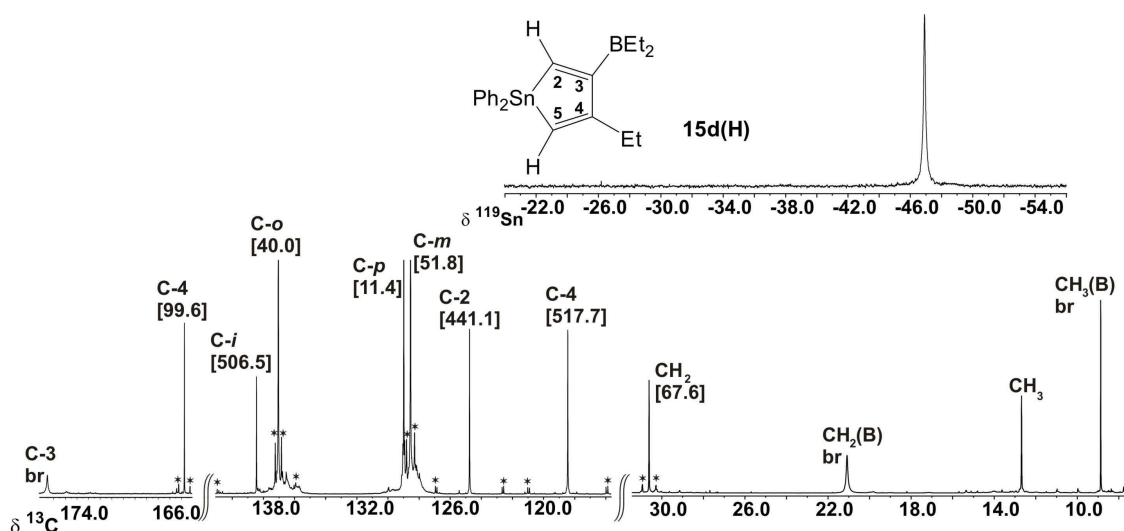
**Schema 11:** Mögliche Produkte der Organoborierung von Dialkyl- oder Diaryldiethinylstannanen mit Trialkylboranen und mit 9-Et-9-BBN.

Die Charakterisierung erfolgt standardmäßig mittels Multikern-NMR-Spektroskopie in Lösung, da die erhaltenen Stannole nahezu immer als Öle vorliegen, die luft- und hydrolyseempfindlich sind. Die Zuordnung der einzelnen Signale ist einfach.

Die breiten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sind den Bor-gebundenen Kohlenstoffen zuzuordnen (partiell relaxierte  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Kopplung).<sup>[104,148]</sup> Durch die  $\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$  Kopplungen [ $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ ] die in den meisten Fällen in Form von Satelliten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu beobachten sind, können die Verbindungen eindeutig bestimmt und charakterisiert werden, wie in **Abbildung 22** am Beispiel von **15d(H)** gezeigt ist.

Die NMR-Spektren sind sehr ähnlich und gut miteinander vergleichbar. Die Verschiebung  $\delta^{119}\text{Sn}$  der Stannole wird wie erwartet vor allem durch die Reste am Sn-Atom beeinflusst und nicht durch die Reste R am Bor.

Einzig die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen der polycyclischen Stannole (nach der Umsetzung mit **4**) zeigen im Trend eine hochfrequente Verschiebung um ca. 15 ppm im Vergleich zu den Produkten, die mit den Trialkylboranen (**3**, **6**) erhalten werden.

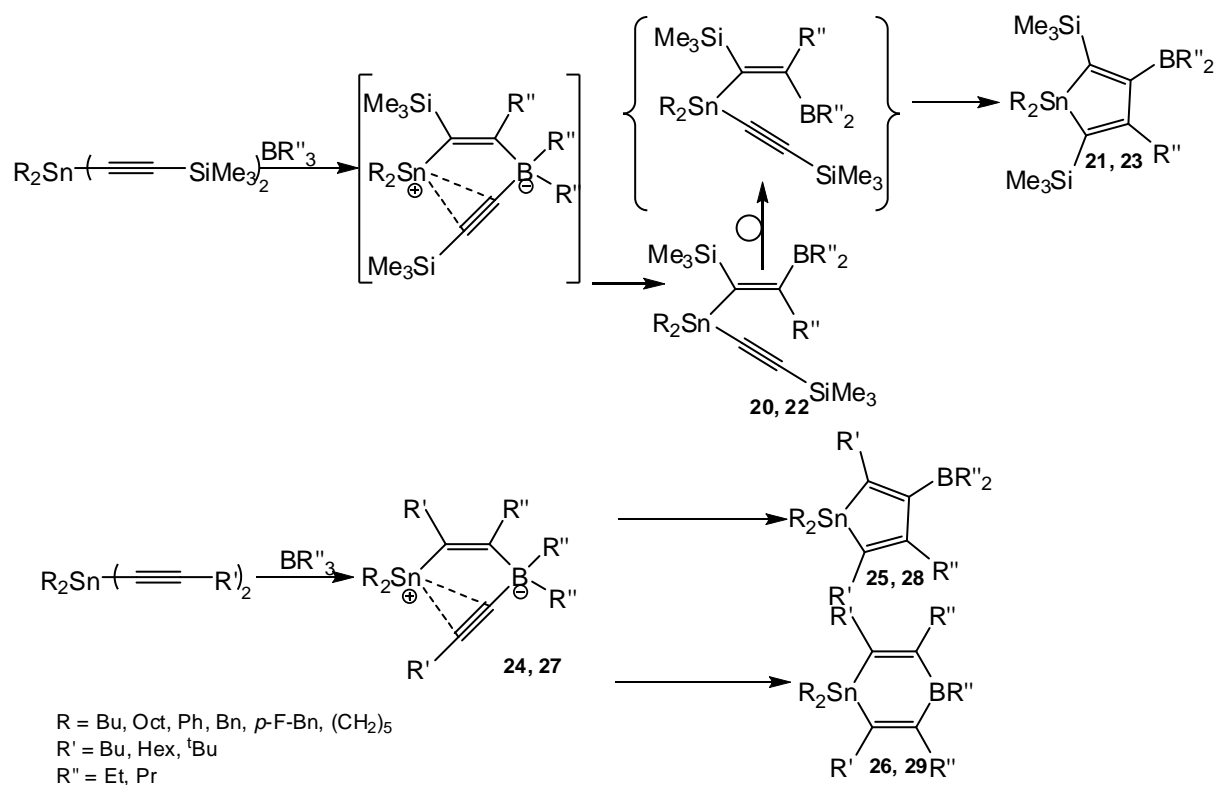


**Abbildung 22:** 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) von **15d(H)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K. Die Kopplungskonstanten ( $^{119}\text{Sn}$  teilweise  $^{117}\text{Sn}$ ) sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

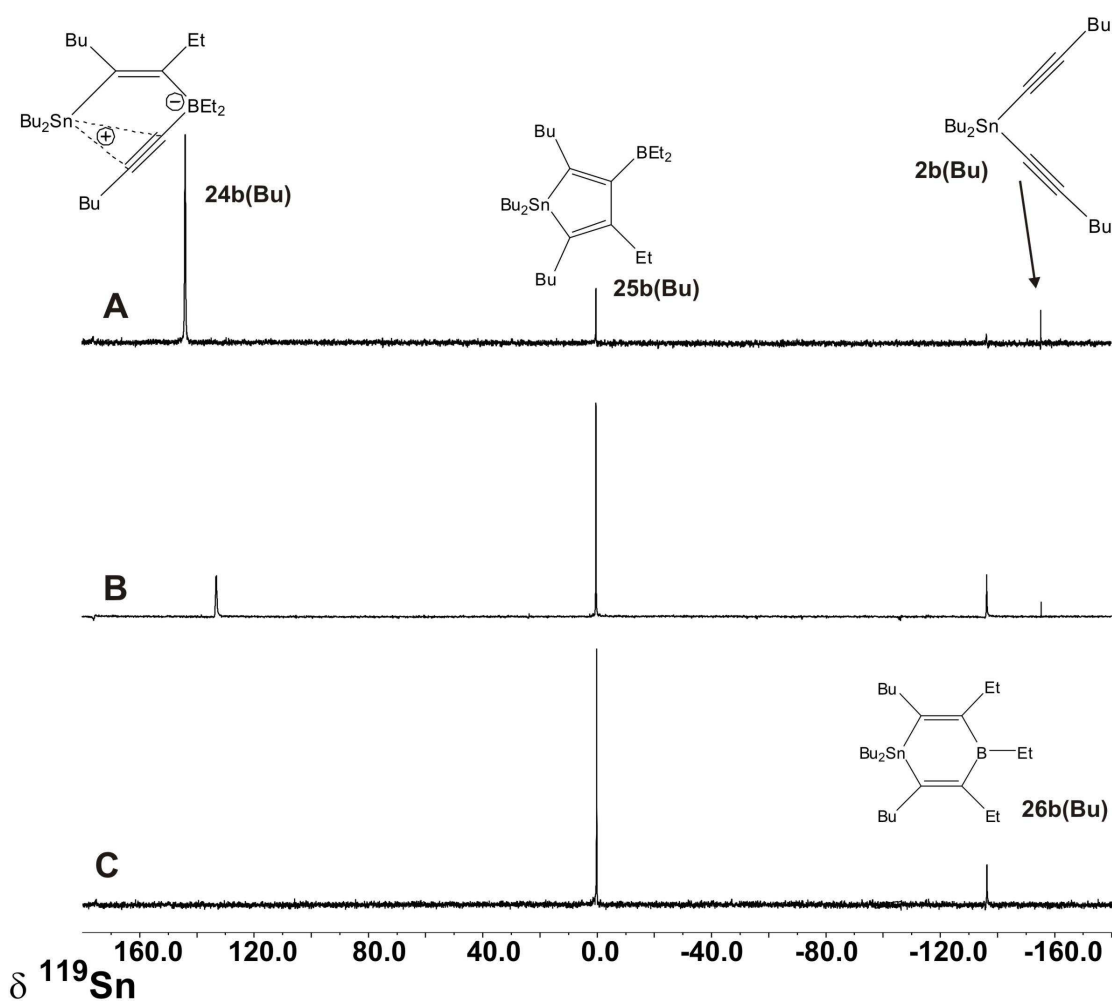
Substituiert man nun das Proton am Alkin durch eine Alkyl- bzw. Trimethylsilylgruppe, ändert sich das Reaktionsschema teilweise massiv. Können im Falle der Alkynylsilane noch quantitativ die Stannole erhalten werden,<sup>[149]</sup> so wird bei Dialkynylstannanen immer ein Gemisch aus den Stannolen und den 1,4-Stannabora-cyclohexa-2,5-dienen (6-Ringe) erhalten (vgl. **Schema 12** unten).

Die Verhältnisse liegen je nach Größe des Restes bei ca. 60:40 (Stannol:6-Ring). Dieses Verhalten konnte auch schon in der Literatur auch für die vergleichbaren Plumbane beobachtet werden.<sup>[63,70,71]</sup> Jedoch kann bei den verwendeten sterisch anspruchsvollen Resten am Sn sogar bei RT in Lösung das zwitterionische Intermediat beobachtet werden (vgl. **Abbildung 23**).

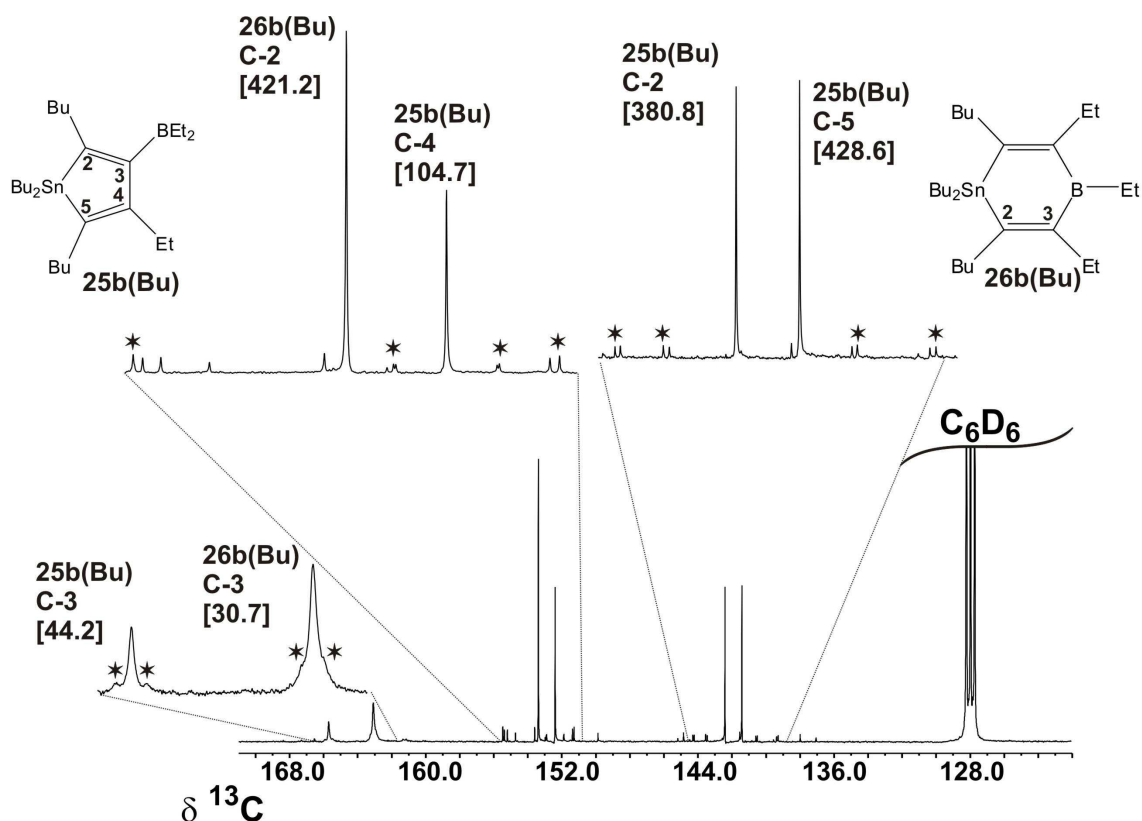
Die Zuordnung aller <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen im Alkyl-Bereich wird durch zunehmende Überlagerung erschwert. Wie man an **Abbildung 24** sehen kann, sind die <sup>13</sup>C-NMR-Signale im olefinischen Bereich jedoch gut voneinander getrennt und lassen sich eindeutig dem Stannol und dem 6-Ring zuordnen (Intensitäten, Größe der Kopplungskonstanten etc.).



**Schema 12:** Organoborierung von Di(trimethylsilyl)ethynyl- bzw. Dialkynylstannanen mit je einem Äquivalent Trialkylboran.



**Abbildung 23:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) einer Reaktionsmischung von **2b(Bu)** mit  $\text{BEt}_3$  **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. A) nach dem Auftauen auf RT nach 1 h; B) nach 5 h Reaktionszeit bei RT; C) nach 17 h Reaktionszeit bei RT.



**Abbildung 24:** Olefinischer Teil des 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **25b(Bu)** und **26(Bu)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Die Kopplungskonstanten ( $^{119}\text{Sn}$  teilweise  $^{117}\text{Sn}$ ) sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

Verwendet man nun die entsprechenden Trimethylsilyl-substituierten Alkine erhält man quantitativ Stannole. Dieses Verhalten ist ebenfalls bekannt<sup>[61,117,150]</sup> und ist auf elektronische Effekte der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe zurückzuführen.

Sterische Effekte konnten durch die entsprechende Experimente mit  $t\text{Bu}$ -Gruppen (ergeben ebenfalls Mischungen) ausgeschlossen werden. Ein zwitterionisches Intermediat wie es in **Schema 12** (oben in eckigen Klammern) gezeigt ist, wird zwar postuliert, konnte bisher noch nie in Lösung oder im Festkörper nachgewiesen werden.

Als Zwischenstufe lässt sich das monoorganoborierte Alkynyl(alkenyl)stannan erhalten und NMR-spektroskopisch gut untersuchen, da es bei RT erst innerhalb einiger Tage zu dem Stannol umlagert. Analog zur Organoborierung der Mono(alkynyl)verbindungen  $\text{Me}_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$  (mit  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[67,151]</sup> bevorzugt der Boryl-Rest innerhalb der monoorganoborierten Alkynyl(alkenyl)stannane, primär die *cis*-Stellung zur Trimethylsilylgruppe<sup>[118b,151,152]</sup>.



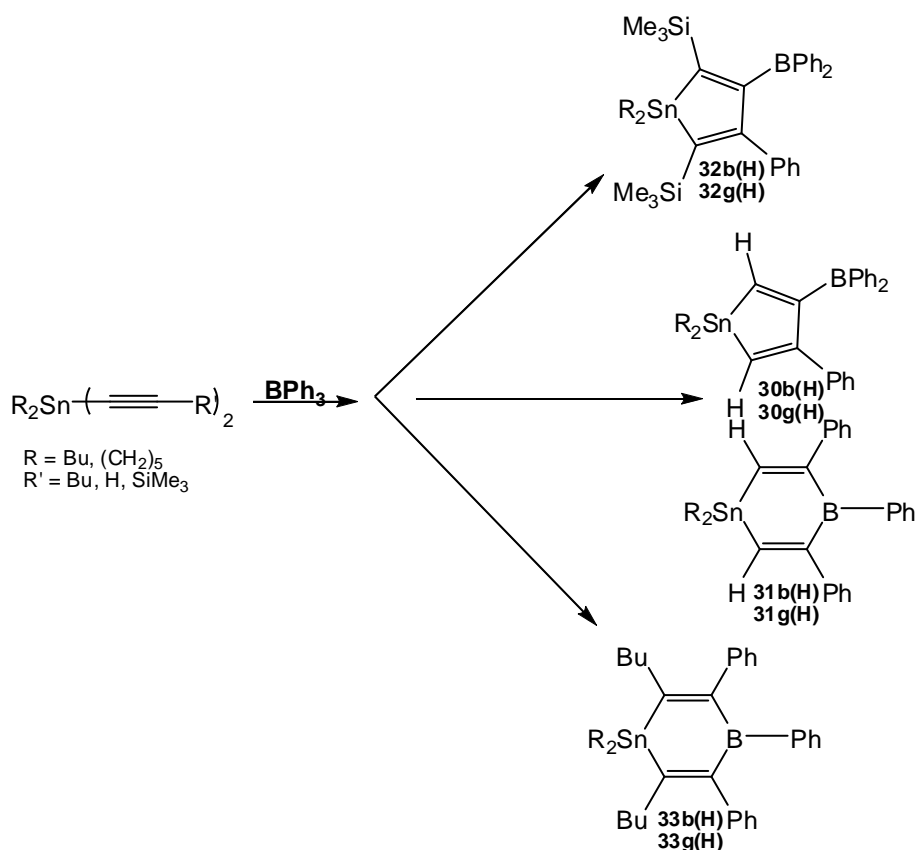
Jedoch erlaubt die Reversibilität der Organoborierung <sup>[134a,134b,153,154,155]</sup> wie sie in **Schema 12** (oben in geschweiften Klammern) gezeigt ist, die Bildung der *trans*-Verbindung (bzgl. Dialkylboryl- und Trimethylsilylgruppe) aus der sich durch einen irreversiblen Ringschluss nur das Stannol bildet.

Durch die elektronischen Einflüsse der beiden Trimethylsilylgruppen auf den Stannolring ist dessen Resonanz  $\delta^{119}\text{Sn}$  ca. 100-120 ppm hochfrequent verschoben im Vergleich zu den entsprechenden in 2,5-Stellung unsubstituierten Stannolen. Die Resonanzen der <sup>29</sup>Si-Kerne liegen im Erwartungsbereich für Trimethylvinylsilane und sind von <sup>119/117</sup>Sn-Satelliten begleitet [<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>29</sup>Si) ca. 95-100 Hz]. Auch hier sind die Verbindungen durch das Vorhandensein einer Vielzahl NMR-aktiver Kerne (<sup>119</sup>Sn, <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H) gut zu charakterisieren und die erhaltenen Spektren lassen sich eindeutig zuordnen (vgl. Anhang).

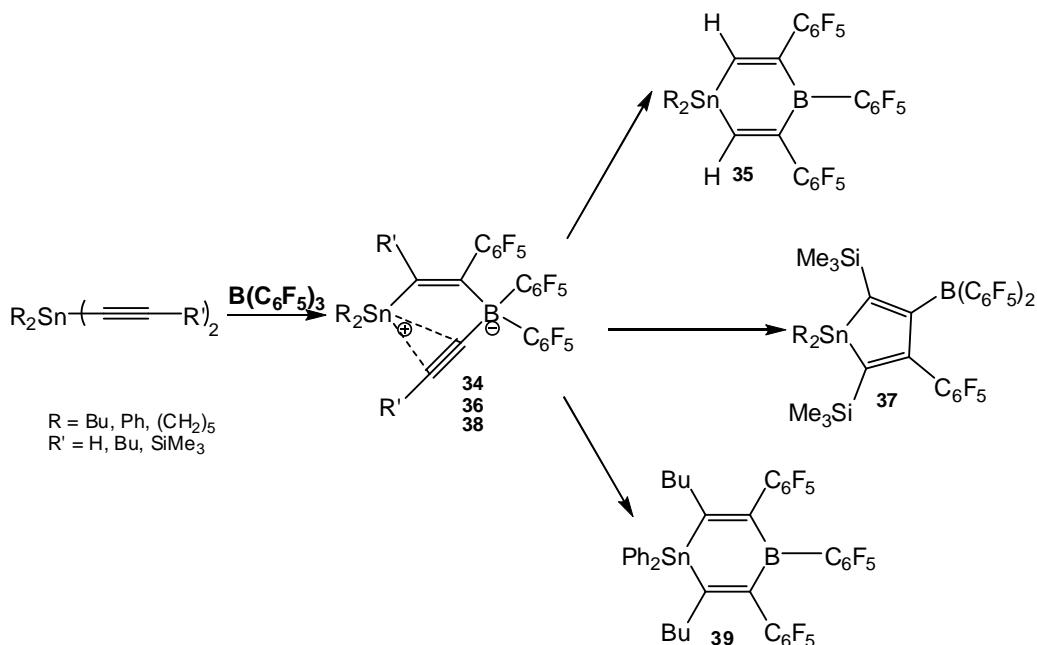
Setzt man die vorhandenen Dialkynylstannane mit dem Lewis-acideren Triphenylboran, BPh<sub>3</sub> **8**, um, ergeben sich interessante Befunde. Für die Reaktion mit den Trimethylsilylethynyl-substituierten Derivaten entsteht analog das Stannol. Jedoch wurde hier die Zwischenstufe in Form von Alkynyl(alkenyl)stannanen in Lösung nicht mehr beobachtet. Offenbar ist BPh<sub>3</sub> wesentlich reaktiver als z.B. BEt<sub>3</sub>, die Zwischenstufen aber nicht erheblich beständiger, wodurch der Ringschluss schneller erfolgt (vgl. **Schema 13** oben).

Im Falle der Diethynylstannane tritt im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum neben den Signalen für das Stannol und Zersetzungsprodukten aus Austauschreaktionen <sup>[156]</sup> vor allem das Signal für den 6-Ring auf. Jedoch scheinen ebenfalls Nebenreaktionen, wie eine zweite Organoborierung (siehe unten) und Zersetzung einzutreten, wodurch keine eindeutige Zuordnung aller NMR-Signale möglich ist.

Dagegen verläuft die Reaktion von BPh<sub>3</sub> mit den Dialkynylstannen **2b(Bu)** und **2g(Bu)** glatt und selektiv. In beiden Fällen wird quantitativ der 6-Ring gebildet und kann für weitere Reaktionen direkt eingesetzt werden. Die NMR-spektroskopischen Daten finden sich im Anhang.



**Schema 13:** Reaktion zwischen verschiedenartig substituierten Alkynylstannanen mit Triphenylboran **8**.



**Schema 14:** Reaktion zwischen Tris(pentafluorophenyl)boran **9** und Dialkynylstannanen führt in allen Fällen über eine spektroskopisch und teilweise kristallographisch charakterisierbare Zwischenstufe zu unterschiedlichen Produkten.

Erhöht man nun die Lewis-Acidität weiter und setzt anstelle von  $\text{BPh}_3$  das Tris(pentafluorophenyl)-boran **9** ein, ergeben sich vergleichbare Befunde für die

Endprodukte. Jedoch kann in allen Fällen das zwitterionische Intermediat, wie in **Schema 14** gezeigt, erhalten und NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Für **34g(H)** und **36g(Si)** konnten diese Intermediate sogar als einkristallines Material gewonnen und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

Dies ist insoweit bemerkenswert, da für die analoge Reaktion mit Trialkylboranen nicht einmal bei tiefen Temperaturen die Intermediate in Lösung detektierbar waren und bisher nur postuliert werden konnten. Für die 6-Ringe ausgehend von den Diethynylstannanen ist auf eine sorgfältige Verdünnung der Reaktionslösung zu achten, da das entstehende Intermediat beim Trockenziehen unvorhersehbare Nebenreaktionen vollzieht. Der entstandene 6-Ring ist jedoch bei tiefen Temperaturen über einen gewissen Zeitraum in Lösung und im Festkörper stabil.

Anders verhalten sich die Bis(trimethylsilyl)ethynylstannane, bei denen nach Reaktion mit **9** das Intermediat nur teilweise in  $C_6D_6$  in Lösung geht. Der Bodensatz im NMR-Rohr dient als optische Reaktionskontrolle, da das letztlich entstehende Stannol gut in  $C_6D_6$  löslich ist und keine Nebenreaktionen auftreten.

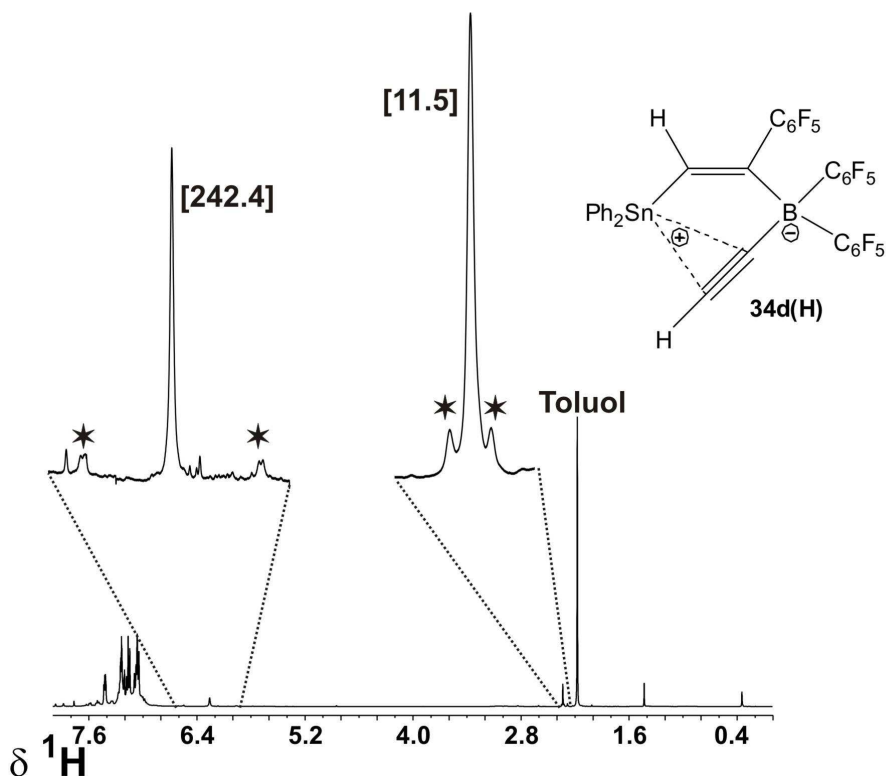
Ebenso bemerkenswert ist die hohe Stabilität der Intermediate. So benötigen die Intermediate **36(Si)** und **38(Si)** zwischen ein und zwei Wochen Zeit bei RT um das gewünschte Endprodukt zu bilden. Dies lässt sich durch die hohe Lewis-Acidität des Bor-Atoms erklären, die in den Intermediaten mittels Boratbildung befriedigt wird.

Auch die erhaltenen Stannole **37b(Si)**, **37d(Si)** und **37g(Si)** zeichnen sich durch eine herausragende Stabilität aus. Photoisomerisations-Experimente (dankenswerter Weise durchgeführt durch Dr. J. Ugoletti am Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster, AK Erker), wie sie für vergleichbare Silole beschrieben sind,<sup>[157]</sup> ergaben keine neuen Produkte und auch keine Zersetzung, so dass die Stannole zurückgewonnen werden konnten.

Die NMR-spektroskopischen Daten sind, soweit zugänglich, in **Tabelle 9** gegeben. Besonderes Augenmerk ist zum einen auf stark hochfrequente Verschiebung der  $^{119}Sn$ -Resonanz zu legen, die Stannyl-Kationen anzeigt. Ebenso liegen  $\delta^{11}B$  Werte in den Bereichen, die eindeutig Borat-Anionen zuzuordnen sind.

Auch die  $^{19}F$ -NMR-Daten sind eindeutig für die vorgeschlagenen Strukturen und ergeben ein Verhältnis von 4:2:4 für die Bor-gebundenen  $C_6F_5$ -Ringe, die im Bereich von Borat-Anionen liegen<sup>[139]</sup>, und im Verhältnis 2:1:2 für den am Alken gebundenen  $C_6F_5$ -Ring.

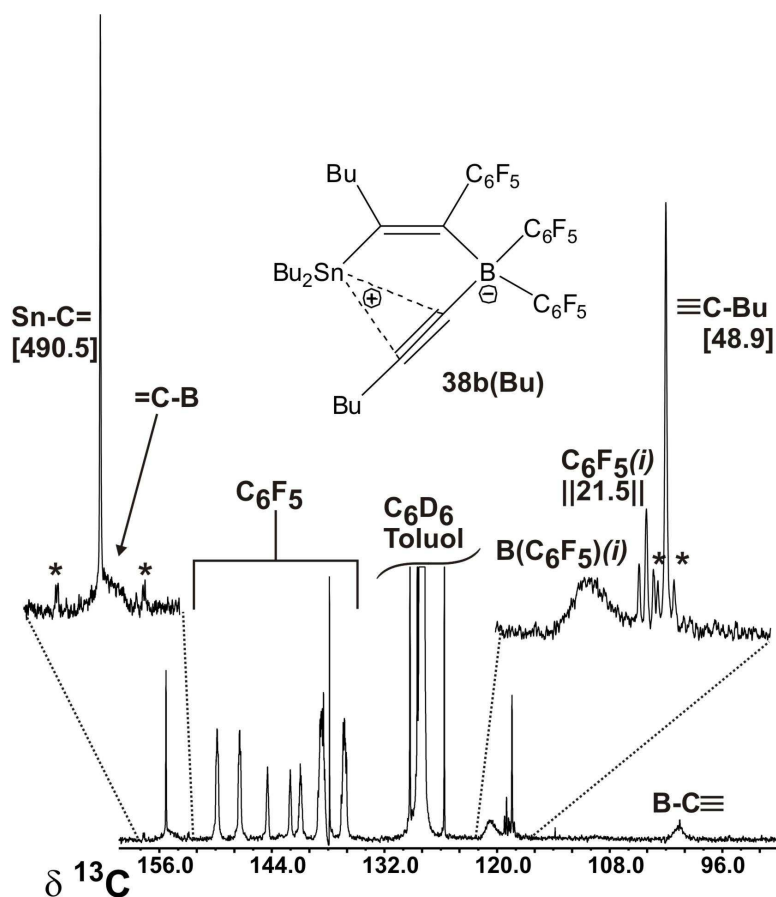
Die Umlagerung der Intermediate **34b(H)**, **34d(H)** und **34g(H)** zu den 6-Ringen lässt sich besonders effizient per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachten. So besitzen die Intermediate sowohl ein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal im Alkin- als auch im Olefinbereich (vgl. **Abbildung 25**), die beiden  $^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen besitzen. Die vorhandene Kopplungskonstante  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  bestätigt hierbei, dass die Ethinyl-Gruppe side-on ( $\eta^2$ ) an das Stannyl-Kation gebunden ist (vgl. ebenso **Abbildung 29** für **34g(H)**).



**Abbildung 25:** 399.81 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das Intermediat **34d(H)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  sind mit Sternen markiert und in Hz in [ ].

Durch die bei RT verlangsamte Umlagerung, lassen sich die erhaltenen Intermediate aus der Reaktion von Di(hexin-1-yl)- und Di(trimethylsilylethynyl)stannane bequem bei RT NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden.

Dabei können wie in **Abbildung 26** in einem Ausschnitt gezeigt ist, vergleichbare Daten wie in der Literatur erhalten werden.<sup>[63]</sup> Für die Bor-gebundenen Kohlenstoffatome (C-i, =C-B und B-C $\equiv$ ) werden erwartungsgemäß sehr breite  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen beobachtet, wohingegen das Signal des C-Atoms der Alkingruppe, das nicht an das Boratom gebunden ist, eine Kopplung  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  (48.9 Hz) besitzt. Auch die Resonanz  $\delta^{13}\text{C}$  der Zinn-gebundenen Alkengruppe trägt eine  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten (490.5 Hz). Die weiteren NMR-spektroskopischen Daten finden sich im Anhang.



**Abbildung 26:** Ausschnitt des 100.5 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums für das Intermediat **38b(Bu)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  sind mit Sternen markiert und in Hz in [ ], Die Kopplungskonstante  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  ist in Hz in || ||,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für Kohlenstoffatome, direkt an Bor gebunden sind breit aufgrund teilweise relaxierter  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Kopplung.<sup>[104]</sup>

## Spezieller Teil

**Tabelle 9:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten<sup>[a]</sup> der beobachteten Intermediate **34(H)** und **36(Si)** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || |.

	$\delta ^1\text{H} / \delta ^{29}\text{Si}$		$\delta ^{13}\text{C}$	$\delta ^{19}\text{F}$		$\delta ^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ )	$\delta ^{119}\text{Sn}$ ( $h_{1/2}$ )
	olefin	alkin	$\text{R}'_2\text{Sn}$	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$		
<b>34b(H)</b>	6.30 br [220.1]	2.12 [9.9]	21.8 [306.1] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 27.7 [60.6] (Sn- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 26.8 [68.8] ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ )	-141.1 m <i>ortho</i> -157.3 t   21.9   <i>para</i> , -163.8 dt   7.2     21.9   <i>meta</i>	-130.8 m <i>ortho</i> -158.3 t   21.2   <i>para</i> , -164.9 dt   8.1     21.2   <i>meta</i>	-15.3 (116.0)	241.5 (120.0)
<b>34d(H)</b> [b]	6.26 br [242.4]	2.34 [11.5]	134.4 [n.b.] (C- <i>i</i> ), 137.1 [41.7] (C- <i>o</i> ), 129.8 [59.1] (C- <i>m</i> ), 130.6 [12.8] (C- <i>p</i> )	-140.5 m <i>ortho</i> -157.1 t   21.5   <i>para</i> , -164.0 dt   7.5     21.5   <i>meta</i>	-130.5 m <i>ortho</i> -158.6 t   20.9   <i>para</i> , -165.1 dt   8.3     20.9   <i>meta</i>	-15.2 (203.0)	68.9 (110.0)
<b>34g(H)</b>	6.28 br [244.3]	2.57 [7.1]	21.9 [276.6] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 26.9 [38.1] ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 [72.8] ( $\text{CH}_2$ )	-141.4 m <i>ortho</i> -157.0 t   21.7   <i>para</i> , -163.8 dt   7.7     21.7   <i>meta</i>	-130.8 m <i>ortho</i> -158.0 t   20.7   <i>para</i> , -164.9 dt   8.7     20.7   <i>meta</i>	-15.4 (126.0)	225.8 (125.0)
<b>36b(Si)</b> [c]	-6.8	-9.3	22.9 [272.9] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 28.3 [60.1] (Sn- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.1 [73.8] ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ )	-139.3 m <i>ortho</i> -157.9 t   20.9   <i>para</i> , -164.2 dt   7.5     20.9   <i>meta</i>	-130.2 m <i>ortho</i> -159.1 t   20.4   <i>para</i> , -165.3 dt   8.3     20.4   <i>meta</i>	-12.9 (139.1)	247.7 (99.0)
<b>36d(Si)</b> [d]	-5.6	-7.2	135.5 [448.5], 136.2 [48.1], 129.3 [62.5], 131.6 [12.1]	-138.9 m <i>ortho</i> -156.9 t   21.2   <i>para</i> , -163.7 dt   7.9     21.2   <i>meta</i>	-129.7 m <i>ortho</i> 158.2 t   21.2   <i>para</i> , -164.7 dt   7.9     21.2   <i>meta</i>	-12.7 (90)	76.3
<b>36g(Si)</b> [e]	-5.9	-7.8	22.9 [242.4] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 27.2 [n.b.] ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 [74.2] ( $\text{CH}_2$ )	-140.0 m <i>ortho</i> -157.9 t   20.9   <i>para</i> , -164.2 dt   7.6     20.9   <i>meta</i>	-130.5 m <i>ortho</i> -158.7 t   20.9   <i>para</i> , -165.2 dt   8.5     20.9   <i>meta</i>	-12.8 (97)	200.6 (124)

[a]  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für Kohlenstoffatome, direkt an Bor gebunden sind breit (br) aufgrund teilweise relaxierter  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Kopplung;<sup>[104]</sup> die Phenyl-Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet; [b] andere  $^{13}\text{C}$ -Signale: 122.2[55.8] ( $\equiv\text{C-H}$ ), 153.8[603.6] (Sn- $\text{CH=}$ ); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: -0.5 (SiMe<sub>3</sub>-Alkin), 0.1 (SiMe<sub>3</sub>-Olefin), 112.8 (br, B-C $\equiv$ ), 119.7 (br, C-*i*, B-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 122.4 (t, 21.8, C-*i*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 124.3[n.m.] ( $\equiv\text{C-Si}$ ), 156.9 (br, =C-B), 157.4 [n.m.] (Sn- $\text{CH=}$ ); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: -1.1 (SiMe<sub>3</sub>-Alkin), 0.2 (SiMe<sub>3</sub>-Olefin), 113.0 (br, B-C $\equiv$ ), 116.9 [n.m.] ( $\equiv\text{C-Si}$ ), 119.2 (br, C-*i*, B-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 122.2 (t, 21.5, C-*i*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 155.8 [n.m.] (Sn- $\text{CH=}$ ), 156.3 (br, =C-B). [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: -0.26 (SiMe<sub>3</sub>-Alkin), 0.1 (SiMe<sub>3</sub>-Olefin), 113.2 (br, B-C $\equiv$ ), 116.5 [n.m.] ( $\equiv\text{C-Si}$ ), 119.1 (br, C-*i*, B-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, ||20.7||), 121.8 (t, ||21.7||, C-*i*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 152.1 [n.m.] (Sn- $\text{CH=}$ ), 156.6 (br, =C-B).

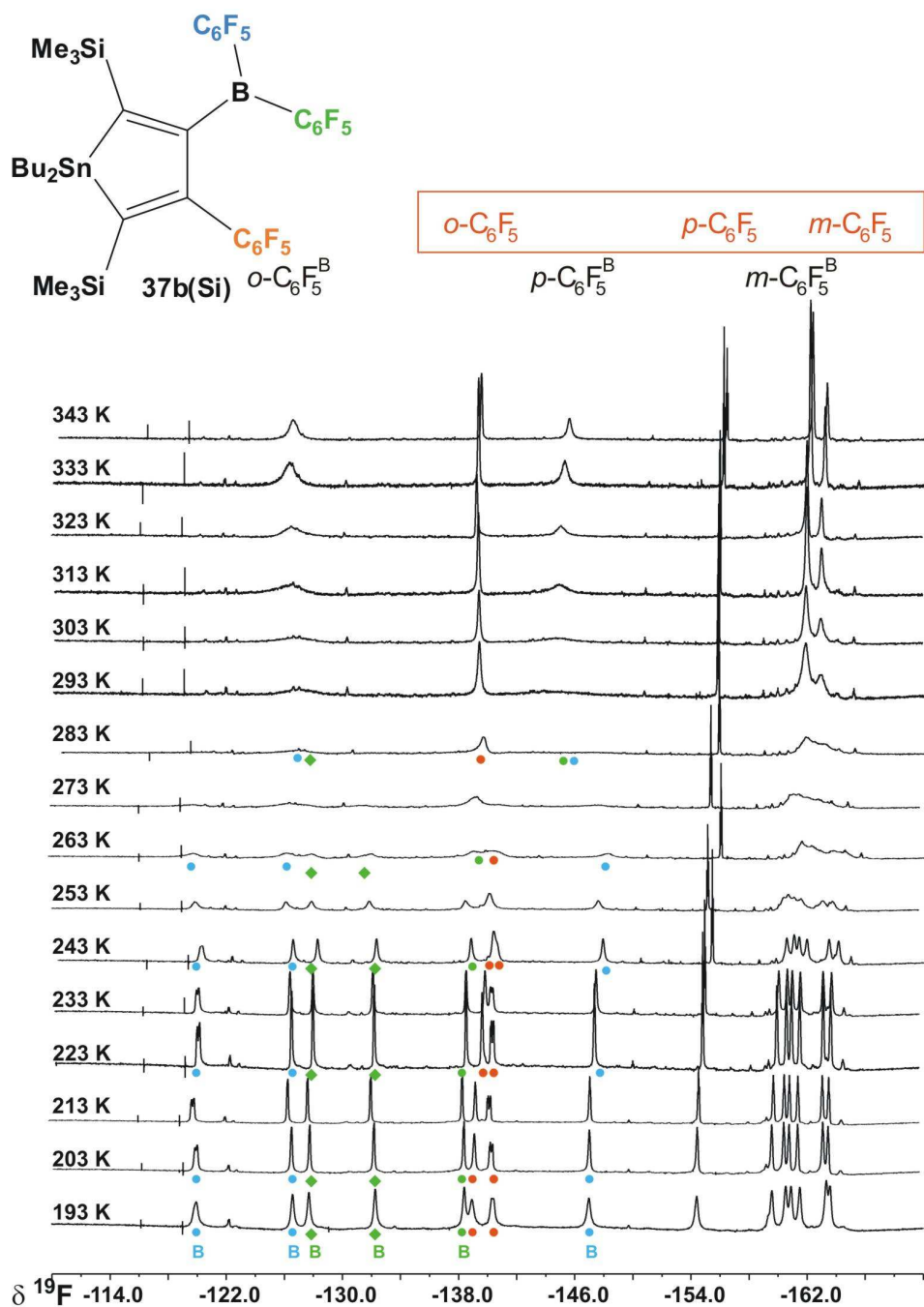
Bemerkenswert ist auch, dass eine Vielzahl 4-Hetero-1-stanna-cyclohexa-2,5-diene schon hergestellt und charakterisiert werden konnten.<sup>[158]</sup> Jedoch sind die Ausbeuten in den Literaturvorschriften eher mäßig und es muss mit hochgiftigen Zinnhydriden gearbeitet werden. Die hier vorgestellte Methode liefert auf einfachem Weg nahezu quantitativ hochsubstituierte 1,4-Stannaboracyclohexa-2,5-diene. Darüber hinaus konnte bisher keine Struktur dieser Art kristallographisch charakterisiert werden. Mit **34g(H)** (siehe **Abbildung 29**) kann nun eine Festkörperstruktur vorgestellt werden, die bisher nicht bekannt war.

An den erhaltenen Organoborierungsprodukten lassen sich eine Vielzahl an NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchführen. So besteht aufgrund der sterischen Überlastung in den Stannolen **37(Si)**, die durch das Vorhandensein sperriger vicinaler SiMe<sub>3</sub>- und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen an einem planaren 5-Ring zustande kommt, eine gehinderte Rotation um den C3-B-Vektor,<sup>[159]</sup> den B-C<sub>*ipso*</sub>-Vektor und den C4-C<sub>*ipso*</sub>-Vektor. Dies konnte analog auch schon für verschiedene Silole beobachtet werden.<sup>[149d]</sup> Die daraus folgende paarweise Koaleszenz aller *ortho*- und *meta*-<sup>19</sup>F-NMR-Signale wie auch der B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-*para*-<sup>19</sup>F-NMR-Signale konnte beim Erwärmen ausgehend von 193 K beobachtet werden. Durch die Aufnahme der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei variablen Temperaturen zwischen 193 K und 343 K kann die Energiebarriere der Rotation um diese Vektoren nach **Formel 2**<sup>[160]</sup> berechnet werden. In **Abbildung 27** sind <sup>19</sup>F-NMR-Spektren für **37b(Si)** bei variablen Temperaturen gezeigt.

$$\Delta G_{rot}^{\ddagger}(\text{fragment})[T_c, \Delta \nu(T)] = RT_c \left( 22.96 + \ln \left( \frac{T_c}{\Delta \nu} \right) \right)$$

**Formel 2**

Die berechneten Aktivierungsenergien in J/mol und kcal/mol können in **Tabelle 10** gefunden werden.



**Abbildung 27:** 376.15 MHz  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **37b(Si)** in Toluol- $\text{d}_8$  bei variabler Temperatur. Zum besseren Verständnis wurden die *ortho*-Fluor-Atome der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppe mit blauen Kugeln und grünen Rauten, die *para*-Fluor-Atome  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppe mit einer blauen und einer grünen Kugel und die *ortho*-Fluor-Atome mit orangenen Kugeln markiert.



**Tabelle 10:** Koaleszenztemperaturen  $T_c$  in K, Differenzen der Resonanzfrequenzen  $\Delta\nu$  in Hz bei 193 K in Tol- $d_8$  und berechnete Aktivierungsenergien für die freie Rotation um die Vektoren C3-B, B- $C_{ipso}$  und C4- $C_{ipso}$  für die Stannole **37b(Si)**, **37d(Si)** und **37g(Si)** in J/mol und kcal/mol.

	<b>37b(Si)</b>			<b>37g(Si)</b>			<b>37d(Si)</b>		
	$T_c$ , $\Delta\nu$ Hz bei 193K	Aktivierungs- energie in J/mol in kcal/mol		$T_c$ , $\Delta\nu$ Hz bei 193K	Aktivierungs- energie in J/mol in kcal/mol		$T_c$ , $\Delta\nu$ in Hz bei 193K	Aktivierungsenergie in J/mol in kcal/mol	
$\Delta G^\ddagger$ ( $p$ - $C_6F_5^B$ )	283 K, 3231	48295 11.54		273 K, 3176	46546 11.12		273 K, 2941	46720 11.17	
$\Delta G^\ddagger$ ( $o$ - $C_6F_5^B$ )	283 K, 2516	48884 11.68		273 K, 2504	47085 11.25		273 K, 2372	47208 11.28	
$\Delta G^\ddagger$ ( $o$ - $C_6F_5^B$ )	283 K, 1716	49784 11.90		273 K, 1507	48238 11.53		273 K, 1328	48525 11.60	
$\Delta G^\ddagger$ ( $i$ - $C_6F_5$ )	253 K, 515	46803 11.19		253 K, 509	46827 11.19		253 K, 759	45987 10.99	

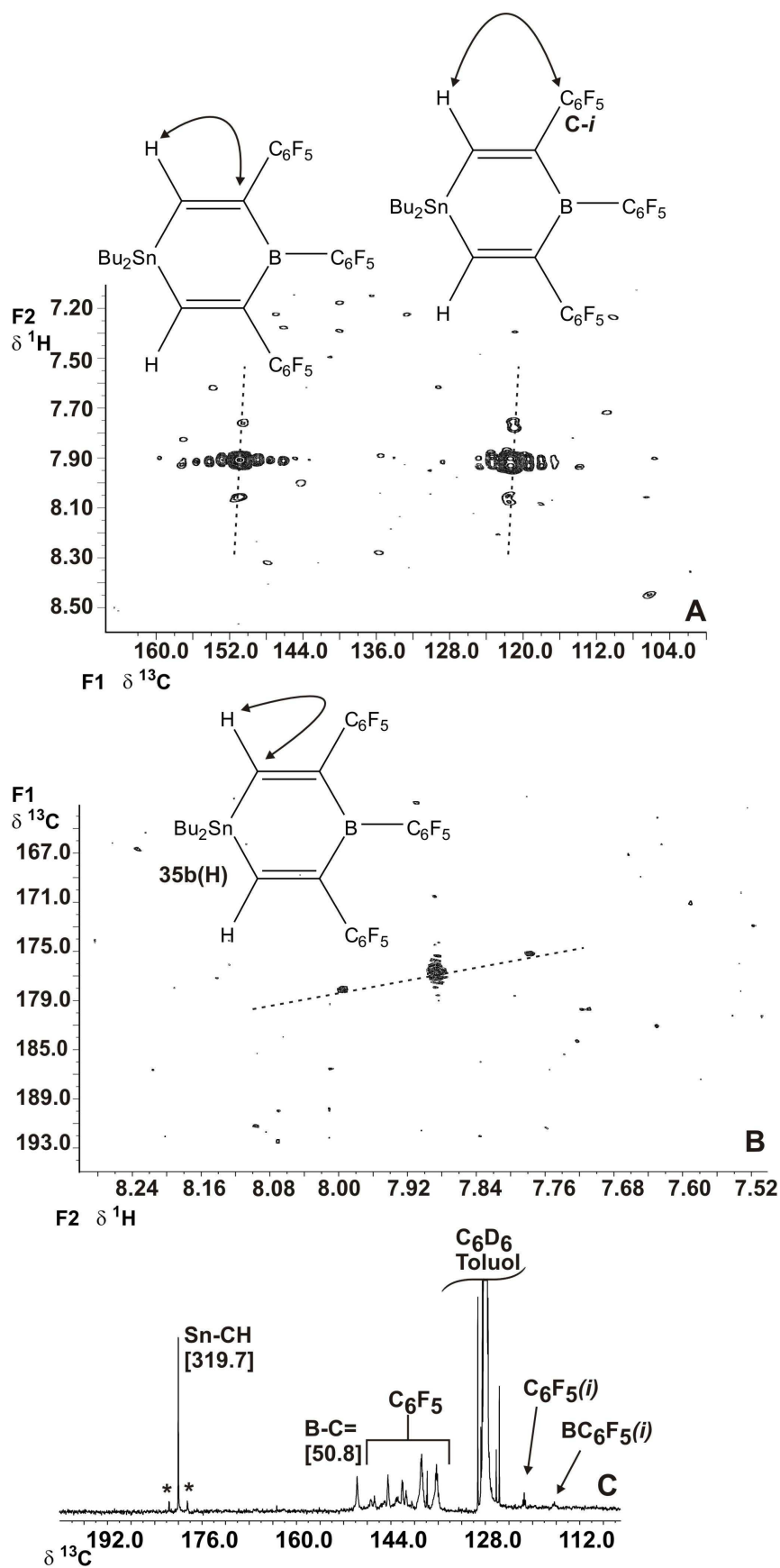
Da zur genaueren Strukturaufklärung  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationen gemessen wurden, können die drei NMR-aktiven Kerne mit dem Spin  $I=1/2$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) mit den erhaltenen Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  und  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  dazu genutzt werden die Vorzeichen dieser Kopplungskonstanten zu bestimmen. Wie in **Abbildung 28** gezeigt ist, ergeben sich aus den bei 2D-NMR-Experimenten für **35b(H)** erhaltenen Neigungen der Kreuzsignale die relativen Vorzeichen der reduzierten Kopplungskonstanten:

$$^nK(^{119}\text{Sn}, X) = \frac{4\pi^2 {}^nJ(^{119}\text{Sn}, X)}{(\gamma(^{119}\text{Sn})\gamma(X)h)}$$

**Formel 3**

Für  $K$  in **Formel 3** sind die individuellen kernmagnetischen Eigenschaften eliminiert.<sup>[161]</sup> In den hier vorliegenden Fällen besitzt nur der  $^{119}\text{Sn}$ -Kern ein negatives gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma$  ( $\gamma(^{119}\text{Sn}) = -10.0317 [10^7\text{rad/Ts}]$ ), wodurch sich ergibt, dass die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  oder  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  entgegengesetztes Vorzeichen zu den entsprechenden Werten  $^nK$  aufweisen. Absolute Vorzeichen von  $^nJ$  bzw.  $^nK$  ergeben sich, wenn das Vorzeichen eines der  $^nK$ -Werte in einer Serie verknüpfter Korrelationen bekannt ist.

Es ist bekannt, dass das Vorzeichen von  $^1K(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  fast immer positiv ist, dementsprechend ist  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  fast immer negativ.



**Abbildung 28:** A) Olefinischer Teil des 100.53 MHz  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrums; B) Olefinischer Teil des 100.53 MHz  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrums und C) Olefinischer Teil des 100.5 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **35b(H)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Anmerkung: Die  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten (markiert mit Sternen) sind sowohl im 1D-Experiment als auch in beiden 2D-Experimenten sichtbar (in Hz in [ ]).

Nimmt man jeweils die positiven Steigungen mit dem Wissen, dass kein Vorzeichenwechsel bei einer Kopplung über einen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff auftritt, so besitzen alle beobachteten Kopplungen das gleiche Vorzeichen.

Da  $^1K(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  fast immer positiv (entspricht  $\text{Sn-C=}$ ) können sukzessive die Vorzeichen der  $K$  und dadurch die Vorzeichen der  $J$ -Werte bestimmt werden. Letztere sind in **Tabelle 11** aufgelistet und weichen nicht von den Erwartungen ab. Gleiche Erkenntnisse kann man auch für **14a(Me)** aus den 2D-Korrelationen erhalten.

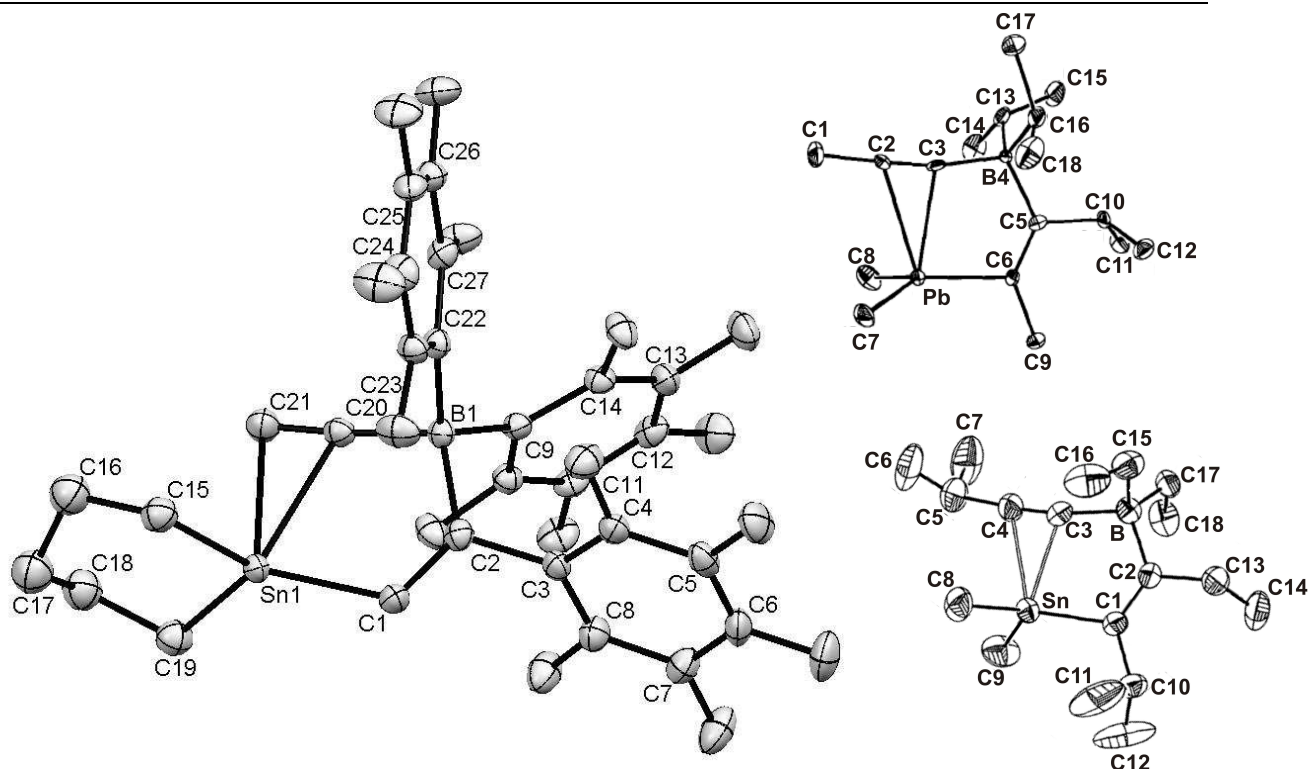
**Tabelle 11:** Erhaltene Vorzeichen für die absoluten Kopplungskonstanten.

<b>35b(H)</b>		<b>35d(H)</b>		<b>35g(H)</b>		<b>14a(Me)</b>	
Kopplungs- konstante	Vorzeichen	Kopplungs- konstante	Vorzeichen	Kopplungs- konstante	Vorzeichen	Kopplungs- konstante	Vorzeichen
$^2J(^{119}\text{Sn}/^1\text{H})$	-	$^2J(^{119}\text{Sn}/^1\text{H})$	-	$^2J(^{119}\text{Sn}/^1\text{H})$	-	$^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}-\text{Me})$	-
$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{olefin})$	-	$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{olefin})$	-	$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{olefin})$	-	$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{Me})$	-
$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{B=})$	-	$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{B=})$	-			$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{olefin})$	-
$^3J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{I})$	-	$^3J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{I})$	-			$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{B=})$	-

## Spezieller Teil

**Tabelle 12:** Röntgenkristallographische Daten für die Intermediate **34g(H)**, **36g(Si)** und den 6-Ring **35g(H)**.

Parameter	34g(H)	35g(H)	36g(Si)
Formel	C <sub>75</sub> H <sub>49</sub> B <sub>2</sub> F <sub>30</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>15</sub> Sn	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> BF <sub>15</sub> Si <sub>2</sub> Sn
Molekulargewicht	1779.14 g/mol	750.87 g/mol	895.23 g/mol
Diffraktometer	STOE IPDS II, Mo K <sub>α</sub> , λ = 0.71069 nm, Graphit Monochromator		
Kristallform	farblose Plättchen	farblose Nadeln	farblose Plättchen
Dimensionen	0.42 x 0.41 x 0.34 mm <sup>3</sup>	0.64 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	0.33 x 0.07 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P2 <sub>1</sub> /c	P-1
Gitterparameter in pm und °	a = 1146.50(7)	a = 1096.70(6)	a = 1090.8(3)
	α = 67.414(5)	α = 90	α = 93.078(20)
	b = 1176.90(7)	b = 2141.60(11)	b = 1126.3(3)
	γ = 89.382(5)	γ = 90	γ = 108.074(19)
Volumen in nm <sup>3</sup>	c = 1386.30(9)	c = 1137.30(6)	c = 1682.3(5)
	1.0369(2)	1.72136(18)	1.8244(8)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1	4	2
Dichte (berechnet)	1.716 g/cm <sup>3</sup>	1.938 g/cm <sup>3</sup>	1.630 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	879	1456	888
Messbereich (θ/°)	1.60 – 25.66	1.50 – 25.69	1.67 - 25.615
Absorptionskoeffizient μ	0.852 mm <sup>-1</sup>	1.120 mm <sup>-1</sup>	0.867 mm <sup>-1</sup>
Temperatur	133(2)	133(2) K	133(2) K
Zahl der gemessenen Reflexe	21493	9178	23275
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	5380	3179	4299
Absorptionkorrektur	-	numerisch	-
Verfeinerte Parameter	486	397	469
R1(I > 2σ(I)); wR2	0.0393; 0.1034	0.0349; 0.0750	0.0427; 0.0760
Max./min.	1.297/-0.790	1.114/-0.497	1.047/-0.443
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> pm <sup>-3</sup> × 10 <sup>-6</sup> ]			



**Abbildung 29:** Kristallstruktur von **34g(H)** (links, ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und Toluolmoleküle wurden weggelassen) mit ausgewählten Bindungslängen/pm und -winkeln/°. Sn1-C1 211.0(4), Sn1-C20 252.0(3), Sn1-C21 252.7(4), Sn1-C15 212.2(4), Sn1-C19 213.0(4), B1-C2 163.7(5), B1-C20 161.9(5), B1-C9 164.2(5), B1-C22 164.9(6), C1-C2 133.1(5), C20-C21 120.3(6), C2-C3 150.8(5), C1-Sn1-C20 78.04(14), C1-Sn1-C21 105.06(4), C20-Sn1-C21 27.59(13), C1-Sn1-C15 124.80(16), C1-Sn1-C19 125.65(17), C15-Sn1-C19 103.90(17), Sn1-C1-C2 120.02(3), B1-C2-C1 124.4(3), C1-C2-C3 116.4(3), B1-C20-C21 175.6(4), C2-B1-C20 108.1(3), Sn1-C20-B1 106.2(2), C21-Sn1-C15 95.52(15), C20-Sn1-C19 111.91(15), C21-Sn1-C19 91.33(15), C20-Sn1-C15 106.84(15); des weiteren zum Vergleich eine Triorganoblei- (rechts oben)<sup>[163]</sup> und eine Triorganozinn-Verbindung (rechts unten)<sup>[63]</sup> mit side-on ( $\eta^2$ ) ankoordinierter Alkynyl-Gruppe.

**34g(H)** kristallisiert triklin (P-1) mit 1.5 Toluolmolekülen pro Molekül **34g(H)**. Bisher sind zahlreiche Strukturen bekannt, in denen eine Alkin- oder Ethinylgruppe side-on ( $\eta^2$ ) an ein Übergangsmetall koordiniert ist.<sup>[162]</sup> Aber es gibt bisher nur wenige, bei denen eine Alkynyl-Gruppe  $\eta^2$  an ein Hauptgruppenmetall gebunden ist.<sup>[63,65,163]</sup> Diese Struktur (**Abbildung 29**) ist das erste Beispiel, in dem eine Ethinyl-Gruppe side-on ( $\eta^2$ ) an ein Hauptgruppenmetall koordiniert ist (ausgenommen Alkalimetalle<sup>[164]</sup>).

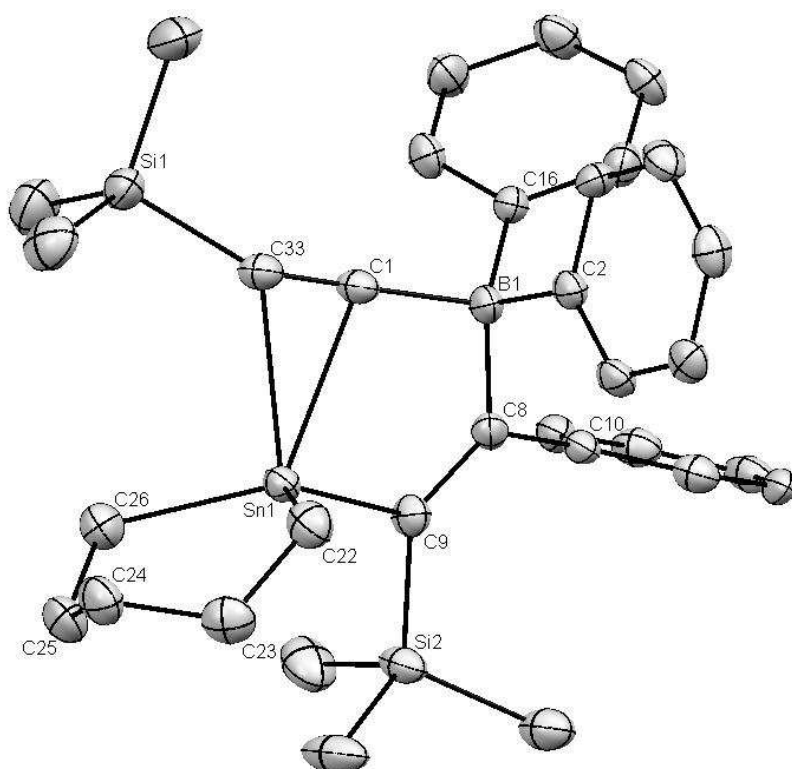
Die Umgebung des Zinnatoms ist pyramidal. Nahezu alle Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit den bekannten Strukturen. Die Sn1-C1-Bindungslänge (211.0 pm) ist im Bereich bekannter Zinn-Kationen (211.6, 210.4, 211.4 und 212.7)<sup>[65]</sup> und auch die Bindungslängen des Zinnatoms zu den Kohlenstoffatomen des Stannacyclohexanrings sind nur leicht verkürzt im Vergleich zu **2g(Si)** (siehe oben) und einer bekannten Struktur (Sn1-C15 212.2 pm und Sn1-C19 213.0 pm) (215.0 und 214.8).<sup>[76]</sup>

Die Bindungslängen Sn1-C20 (252.0 pm) und Sn1-C21 (252.7 pm) sind auch im Bereich bekannter Strukturen (233.9/252.3, 262.6/260.4, 255.4/258.9 and 237.3/266.1),<sup>[65]</sup> aber in diesem Fall sind beide Abstände nahezu identisch. Die C=C-Doppelbindungslänge liegt im Bereich einer Doppelbindung (133.1 pm) und es scheint keine Wechselwirkung zu dem räumlich nahen Zinnkation zu geben. Gleiches gilt für die C≡C-Bindungen (120.3 pm) für die keine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Borat-Anion erkennbar ist. Die B-C-Bindungslängen sind im Bereich entsprechender Borate<sup>[165]</sup> mit 163.7 pm (B1-C2), 164.2 pm (B1-C9) und 164.9 pm (B1-C22) und nur der Abstand B-C20 (161.9 pm) ist etwas verkürzt. Die Abstände B1-F11 (300.6 pm), B1-F15 (294.0 pm), B1-F6 (290.8 pm) und B1-F10 (301.8 pm) liegen in zwei unterschiedlichen Größenordnungen. Eine Ebene, durch die drei an das Zinnkation angrenzenden Kohlenstoffatome, liegt im Abstand von 28.9 pm zum Zinnatom.

Dies und die Tatsache, dass sie mit dem Zinn als Zentralatom einen Winkel von 354.35° einschließen, zeigen die pyramidale Umgebung des Zinnatoms. Die Umgebung des Boratoms passt zu einem verzerrten Tetraeder (C20-B1-C22 (101.38), C20-B1-C2 (108.04), C20-B1-C9 (109.26), C9-B1-C22 (115.35), C9-B1-C2 (104.21) und C22-B1-C2 (118.28)). Die Winkel C2-Sn-C20 (78.04) und C2-Sn-C21 (105.06) sind etwas kleiner, als im Falle der entsprechen Blei-Verbindungen (84.2/112.6 oder 81.3/108.2),<sup>[163]</sup> aber im Bereich bekannter Zinn-Verbindungen mit N-Donor-Liganden (75.3/102.1 und 76.5/103.4).<sup>[65]</sup> Die Torsionswinkel der perfluorierten Phenyl-Gruppen sind besonders genau zu betrachten. Der Torsionswinkel zwischen den Mittelpunkten von C27-C26, C22-C23-C24-C25-C26-C27 und C20 und C21 beträgt 80.39°, wohingegen der Winkel zwischen den Mittelpunkten von C10-C11, C9-C10-C11-C12-C13-C14 und C20 und C21 48.15° beträgt. Der Phenyl-Ring am C9-Atom ist um ca. 45° gegenüber der C≡C-Bindung verdreht und der Phenyl-Ring am C22-Atom steht nahezu senkrecht zur Dreifachbindung. Damit kann festgestellt werden, dass im Festkörper letzterer Ring eine nicht zu vernachlässigende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit den Elektronen der Dreifachbindung eingehen kann. Also könnte dieser Ring bei der nachfolgenden Ringschlussreaktion bevorzugt übertragen werden.

Legt man nun Flächen analog zu **2g(Si)** durch den Stannacyclohexan-Teil, so ergeben sich Winkel von 62.32° zwischen Ebene(C15-C16-C18-C19) und Ebene(C16-C17-C19) und 29.61° zwischen Ebene(C15-C16-C18-C19) und

Ebene(C15-Sn1-C19), wodurch sich ein Winkel von  $32.71^\circ$  zwischen Ebene(C16-C17-C18) und Ebene(C19-Sn1-C15) aufspannt. Damit ist die Neigung der „Lehnen“-Fläche am Zinnatom im Vergleich zum Alkin und auch zur bekannten Stannol-Struktur <sup>[76]</sup> geringer. Im Gegensatz zum Alkin **2g(Si)** liegt hier kaum eine twisted-chair-Konformation vor. Die beiden Ebenen Ebene(C15-C16-C18) und Ebene(C16-C18-C19) ergeben zusammen einen Winkel von  $1.00^\circ$ .



**Abbildung 30:** Kristallstruktur von **36g(Si)** (ORTEP, 40% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoff- und Fluoratome wurden weggelassen) mit ausgewählten Bindungslängen/pm und -winkeln/ $^\circ$ . Sn1-C22 213.3(5), Sn1-C26 215.1(5), Sn1-C9 215.4(4), Sn1-C33 247.5(5), Sn1-C1 247.8(4), Si2-C9 188.5(5), Si1-C33 188.1(5), C1-C33 122.7(6), C1-B1 161.1(7), C2-B1 166.3(7), B1-C8 163.8(7), B1-C16 165.5(7), C8-C9 135.6(6), C8-C10 150.9(6), C22-Sn1-C26 101.26(18), C22-Sn1-C9 121.94(19), C26-Sn1-C9 124.07(18), C9-Sn1-C33 105.63(16), C1-C33-Sn1 75.8(3), C9-Sn1-C1 79.16(16), C33-Sn1-C1 28.69(14), C33-C1-Sn1 75.5(3), C33-C1-B1 178.9(5), C1-B1-C8 107.5(4), C1-B1-C16 108.8(4), C1-B1-C2 103.3(4), C8-B1-C2 115.8(4), C16-B1-C2 112.6(4), C8-C9-Si2 130.5(3), C8-C9-Sn1 115.5(3), Si2-C9-Sn1 113.8(2), C1-C33-Si1 155.1(4).

**36g(Si)** kristallisiert triklin (P-1) wie in **Abbildung 30** gezeigt ist. Wie auch für **34g(H)** gilt hier, dass es die erste bekannte Struktur ist, in der eine Bor-gebunden Trimethylsilyl-ethinyl-Gruppe side-on ( $\eta^2$ ) an ein Zinnkation gebunden ist. Bisher konnte bei vergleichbaren Reaktion mit Trialkylboranen in Lösung nur die oben beschriebenen Alkinyl(alkenyl)stannane nachgewiesen werden.

Die Umgebung des Zinnatoms ist pyramidal. Die meisten Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit bekannten Strukturen. Die Bindungslänge Sn1-C9 (215.4 pm) ist länger als in allen anderen Strukturen. Diese Aufweitung ist durch den sterischen Anspruch der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe zu erklären. Die Abstände des Zinnatoms zu den Kohlenstoffatomen des Stannacyclohexanrings sind nur leicht verlängert im Vergleich zur vorherigen und anderen Strukturen (Sn1-C22 213.3 und Sn1-C26 215.1 pm). Die Bindungslängen Sn1-C33 (247.5 pm) und Sn1-C1 (247.8 pm) sind um ca. 5 pm kürzer als in **34g(H)** und auch hier sind beide Abstände nahezu identisch. Die C=C-Bindungslänge liegt im Bereich einer Doppelbindung (135.6 pm) und es scheint auch hier keine Wechselwirkung zwischen ihr und dem räumlich nahen Zinnkation zu geben. Gleiches gilt für die C≡C-Bindungen (122.7 pm) für die keine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Borat-Anion erkennbar ist, wobei die leichte Aufweitung auch durch die angrenzende SiMe<sub>3</sub>-Gruppe zu erklären ist.

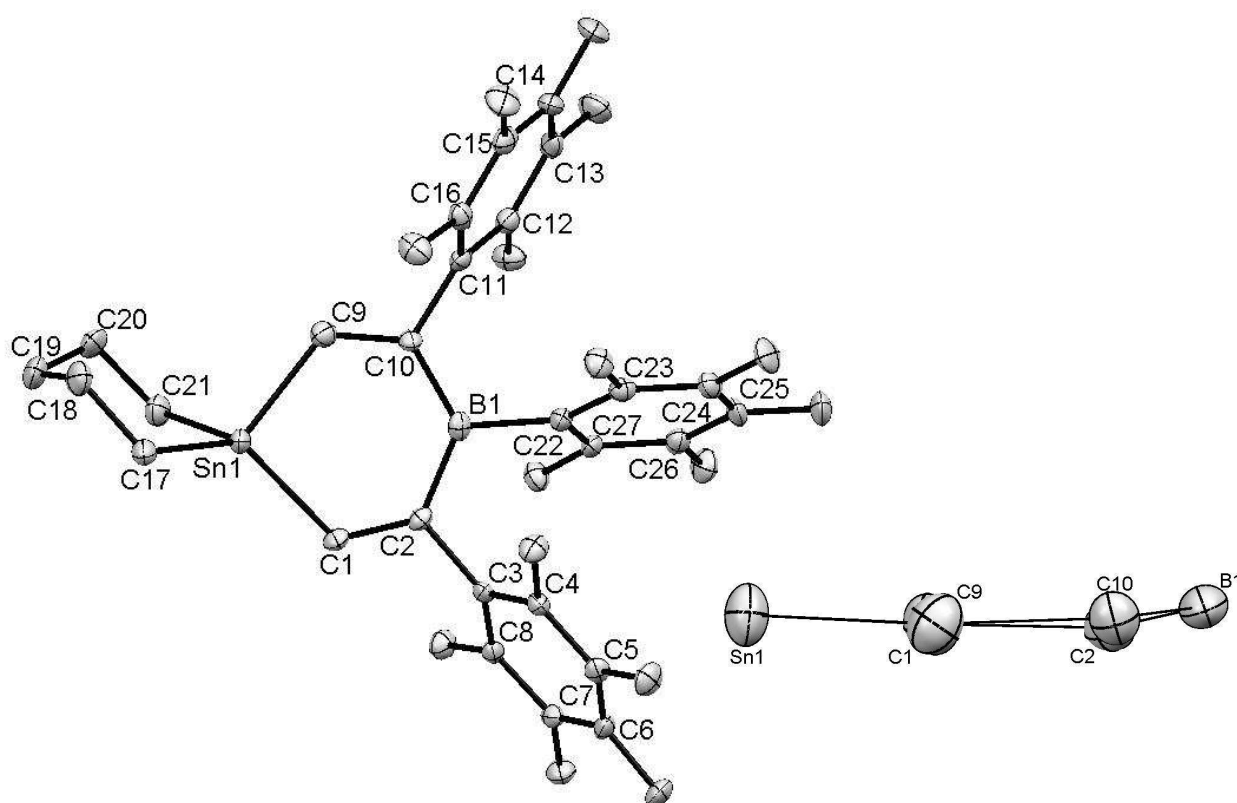
Die B-C-Bindungslängen sind ebenfalls im Bereich entsprechender Borate mit 166.3 pm (B1-C2), 163.8 pm (B1-C8) und 165.5 pm (B1-C16), wobei auch hier der Abstand B-C1 (161.1 pm) etwas verkürzt ist. Die Abstände Si2-C9 mit 188.5 pm und Si1-C33 mit 188.1 pm sind im Bereich von Abständen von Trimethylsilylgruppen in bekannten Silolen.<sup>[149d,157]</sup> Die Abstände B1-F10 (300.8 pm), B1-F6 (296.2 pm), B1-F1 (306.7 pm) und B1-F5 (292.2 pm) liegen auch hier in zwei unterschiedlichen Größenordnungen. Eine Ebene, durch die drei an das Zinnkation angrenzenden Kohlenstoffatome, liegt im Abstand von 44.1 pm zum Zinnatom, was ebenfalls durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilylgruppen zu erklären ist (28.9 pm in **34g(H)**).

Dies und die Tatsache, dass sie dem Zinn als Zentralatom einen Winkel von 347.27° einschließen, belegen die pyramidale Umgebung des Zinnatoms. Die Umgebung des Boratoms zeigt einen verzerrten Tetraeder (C1-B1-C8 mit 107.5°, C1-B1-C16 mit 108.8°, C1-B1-C2 103.3°, C8-B1-C2 mit 115.8° und C1 6-B1-C2 mit 112.6°). Die Winkel C9-Sn1-C33 (105.63°) und C1-C33-Sn1 (75.8°) sind im Bereich bekannter Zinnstrukturen.<sup>[65]</sup> Bei der Betrachtung der Torsionswinkel der perfluorierten Phenyl-Gruppen fällt ein interessantes Detail auf. Der Torsionswinkel zwischen den Mittelpunkten von C7-C6, C2-C3-C4-C5-C6-C7 und C1 und C33 beträgt 79.2°, wohingegen der Winkel zwischen den Mittelpunkten von C17-C18, C16-C17-C18-C19-C20-C21 und C1 und C33 32.82° beträgt.



Der Phenyl-Ring am C2-Atom sollte demnach nach auch eine nicht zu vernachlässigende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit den Elektronen der Dreifachbindung eingehen können. Nichtsdestotrotz entsteht hier quantitativ der Stannol-Ring und es wird kein weiterer Phenyl-Ring übertragen, was zur Bildung eines Stannaboracyclohexadiens führen würde.

Legt man nun Flächen analog zu **2g(Si)** und **34g(H)** durch den Stannacyclohexan-Teil, so ergeben sich Winkel von  $62.2^\circ$  zwischen Ebene(C22-C23-C25-C26) und Ebene(C23-C24-C25) und  $26.33^\circ$  zwischen Ebene(C22-C23-C25-C26) und Ebene(C22-Sn1-C26), wodurch sich ein Winkel von  $36.87^\circ$  zwischen Ebene(C23-C24-C25) und Ebene(C22-Sn1-C26) ergibt. Damit ist auch hier die Neigung der „Lehnen“-Fläche am Zinnatom geringer als bei Alkin **2g(Si)** und der bekannten Stannol-Struktur. Auch hier kann kaum von einer twisted-chair-Konformation gesprochen werden, da die beiden Ebenen Ebene(C15-C16-C18) und Ebene(C16-C18-C19) gemeinsam einen Winkel von  $0.97^\circ$  ergeben.



**Abbildung 31:** Kristallstruktur von **35g(H)** (links: ORTEP, 40% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome wurden weggelassen, rechts 1,4-Stannabora-cyclohexa-2,5-dien-Einheit, an der die „twisted-boat“-Konformation zu erkennen ist) mit ausgewählten Bindungslängen/pm und -winkeln/°. Sn1-C1 213.3(4), Sn1-C9 213.0(5), Sn1-C21 213.6(4), Sn1-C17 214.6(4), C1-C2 135.2(6), C2-B1 156.2(7), C9-C10 135.4(6), C10-B1 155.2(7), B1-C22 160.8(6), C2-C3 149.9(6), C10-C11 149.6(6), C1-Sn1-C9 98.16(17), C9-Sn1-C21 107.89(19), C9-Sn1-C17 112.11(17), C1-Sn1-C17 117.84(18), C1-Sn1-C21 122.33(18), Sn1-C1-C2 120.4(4), Sn1-C9-C10 122.8(4), B1-C2-C1 126.5(4), B1-C10-C9 124.9(4), C2-B1-C10 127.0(4), C2-B1-C22 115.6(4), C10-B1-C22 117.3(4), C3-C2-B1 116.5 (4), C11-C10-B1 118.9(4), C3-C2-C1 117.0(4), C11-C10-C9 117.0(4).

**35g(H)** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur ist in **Abbildung 31** gezeigt. Die Umgebung des Zinnatoms entspricht einem verzerrten Tetraeder und die am Boratom stimmt mit der trigonal planaren Geometrie überein.

Nahezu alle Sn-C-Bindungslängen sind in der gleichen Größenordnungen (213.3 pm für Sn1-C1, 213.0 für Sn1-C9, 214.6 für Sn1-C17 und 213.6 pm für Sn1-C21). Diese Werte sind im Bereich bekannter Alkyl-Zinn-Verbindungen wie z. B. Methyl-Zinn-Verbindungen.<sup>[166]</sup> Dies ist nicht der Fall für die B-C-Bindungen, wobei die endocyclischen Bindungen (C2-B1 mit 156.2 pm und C10-B1 mit 155.2 pm) kürzer sind als die exocyclische (C22-B1 mit 160.8 pm).

Die Größenordnung der C=C-Bindungen C1-C2 (135.2 pm) und C9-C10 (135.4 pm) entspricht der von Doppelbindungen. Mittelt man eine Eben durch C1-C2-C9-C10 so

ergibt sich eine Abweichung von 1.7 pm (C9/C1) und 2.0 pm (C2/C10) bzw. ein Abstand 7.5 pm (Sn1) und 11.7 pm (B1) in die selbe Richtung aus der Ebene.

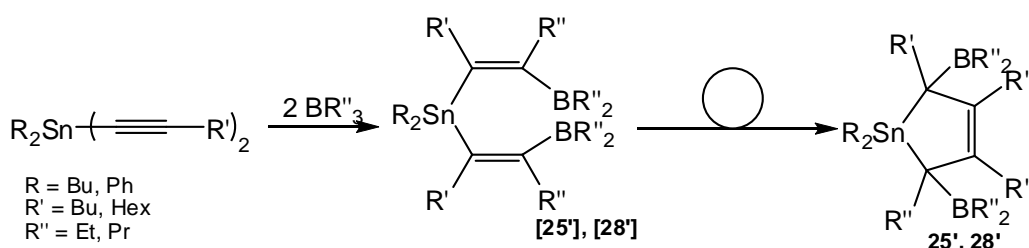
Der Abstand des Zinnatoms zu der Ebene liegt im Bereich bekannter 1,4-Digermacyclohexa-2,5-diene.<sup>[167]</sup> Aus der größeren Abweichung des Boratoms und den unterschiedlichen Abständen der Kohlenstoffatome ergibt sich eine leichte „twisted-boat“-Konformation wie in **Abbildung 31** (links) gezeigt ist. Die Abstände B1-F6 und B1-F10 liegen bei 299.4 pm und 285.1 pm.

Die Winkel am Boratom ergeben 359.9° womit das trigonal-planare Strukturelement ersichtlich wird. Der Torsionswinkel zwischen den Mittelpunkten von C12-C13, C11-C12-C13-C14-C15-C16 und C9 und C10 beträgt 111.51°. 39°, wohingegen der Winkel zwischen den Mittelpunkten von C4-C5, C3-C4-C5-C6-C7-C8 und C2 und C1 119.03° beträgt. Der Torsionswinkel zwischen den Mittelpunkten von C1-C2, C1-C2-B1-C10-C9-Sn1 und C22-C23-C24-C25-C26-C27 und C26-C27 beträgt 64.1°. Aus letzterem ist zu erkennen, dass keine Möglichkeit zur Konjugation zwischen den  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings und dem freien  $p_z$ -Orbital des Boratoms besteht. Diese Verdrillung ist auf die sterischen Effekte der anderen beiden Phenylgruppen zurückzuführen. Jedoch lässt der Abstand B1-F10 (285.1pm) auf eine mögliche Elektronendonierung aus einem freien Elektronenpaar des Fluoratoms zum Boratom schließen.

Die Umgebung des Zinnatoms ist tetraedrisch verzerrt (C9-Sn1-C21 mit 107.89°, C9-Sn1-C17 mit 112.11°, C1-Sn1-C17 mit 117.84° und C1-Sn1-C21 mit 122.33°), wobei der Winkel C1-Sn1-C9 (98.16°) erwartungsgemäß etwas gestaucht ist. Demgegenüber ist der Winkel C2-B1-C10 (127.0°) etwas vergrößert zu den im trigonal-planaren erwarteten 120°. Die Winkel an den Doppelbindungen liegen im Bereich von 120° (Sn1-C1-C2 mit 120.4° und Sn1-C9-C10 mit 122.8°). Legt man nun Flächen analog durch den Stannacyclohexan-Teil, so ergeben sich Winkel von 61.91° zwischen Ebene(C17-C18-C20-C21) und Ebene(C18-C19-C20) und 42.06° zwischen Ebene(C17-C18-C20-C21) und Ebene(C21-Sn1-C17), wodurch sich ein Winkel von 19.86° zwischen Ebene(C18-C19-C20) und Ebene(C21-Sn1-C17) ergibt. Hier kann von einer schwach ausgeprägten twisted-chair-Konformation gesprochen werden, mit einem Winkel von 2.89° zwischen den Ebenen Ebene(C17-C18-C20) und Ebene(C18-C20-C21).

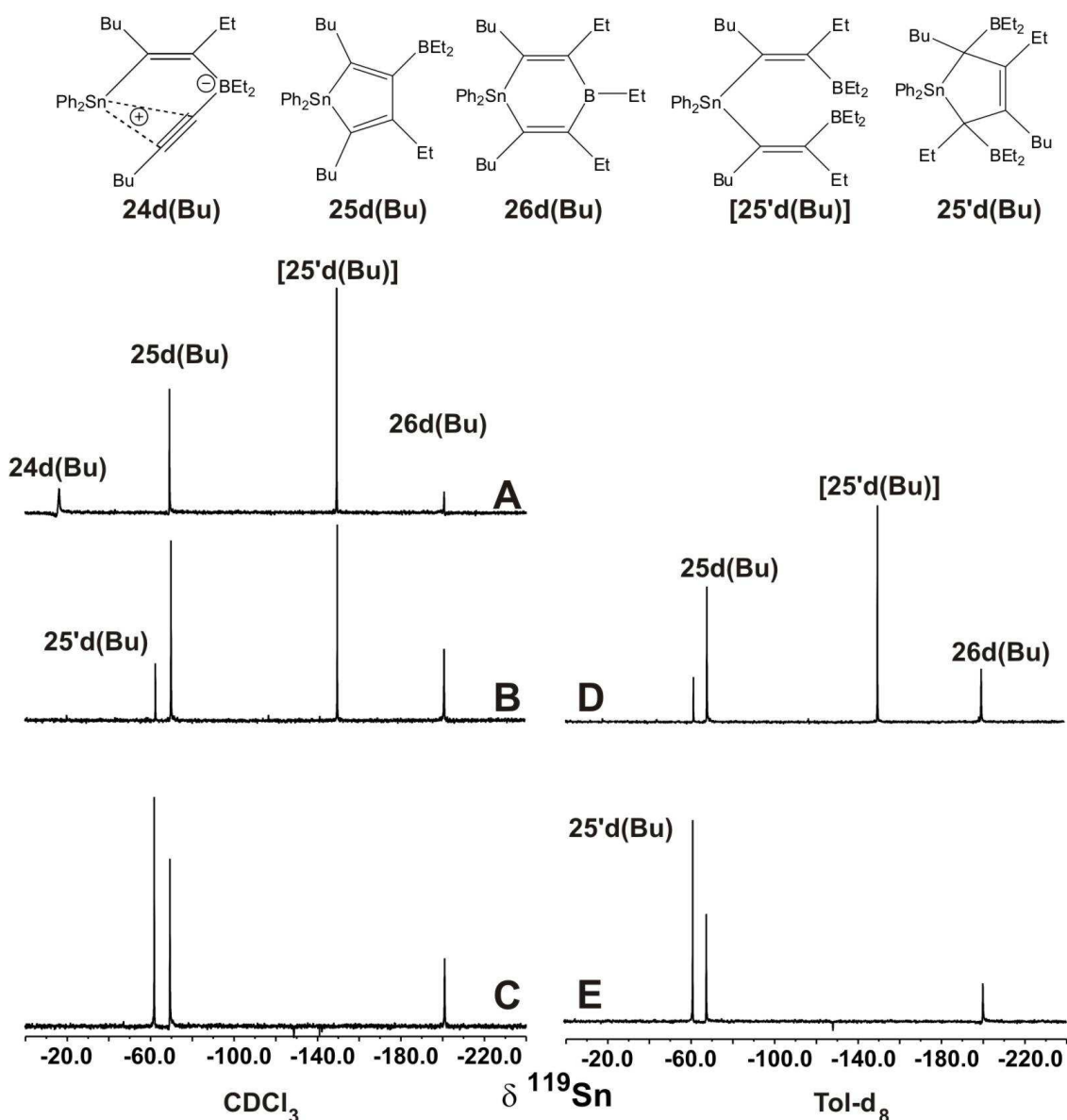
### 3.5.1.2 Reaktionen mit Überschuss an Boran

Versetzt man analog zur Literatur <sup>[63,70,71,134c,140c]</sup> Dialkynylstannane mit einem Überschuss (>2:1) an Trialkylboran, so entsteht nicht wie im Falle der Silane <sup>[149a,149b,149c]</sup> ebenfalls das Stannol oder, wie man erwarten könnte, der 6-Ring. Vielmehr werden beide Alkin-Funktionen organoboriert, so dass man ein Dialkenylstannan erhält, dass in bekannter Weise in relativ kurzer Zeit (zwei Tage) bei RT zu einem diborylierten 5-Ring (Stannolen) umlagert (vgl. **Schema 15**).



**Schema 15:** Durch die Reaktion eines Überschusses Trialkylboran mit Dialkynylstannanen entsteht ein Dialkenylstannan, das quantitativ zu einem diboryliertem Fünfring umlagert.

Erschwert wird diese Reaktion durch die Tatsache, dass die hier verwendeten Reste am Zinn dieses sterisch abschirmen und die Reaktion verlangsamen. So erhält man bei der normalen Reaktionsführung durch Zugabe eines 5-fachen Überschusses an Trialkylboran in  $CDCl_3$  bei schnellem Auftauen, wie auch bei langsamen Auftauen in  $Tol-d_8$  eine Mischung aus allen vier möglichen Organoborierungsprodukten, wie in den  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren in **Abbildung 32** gezeigt ist.

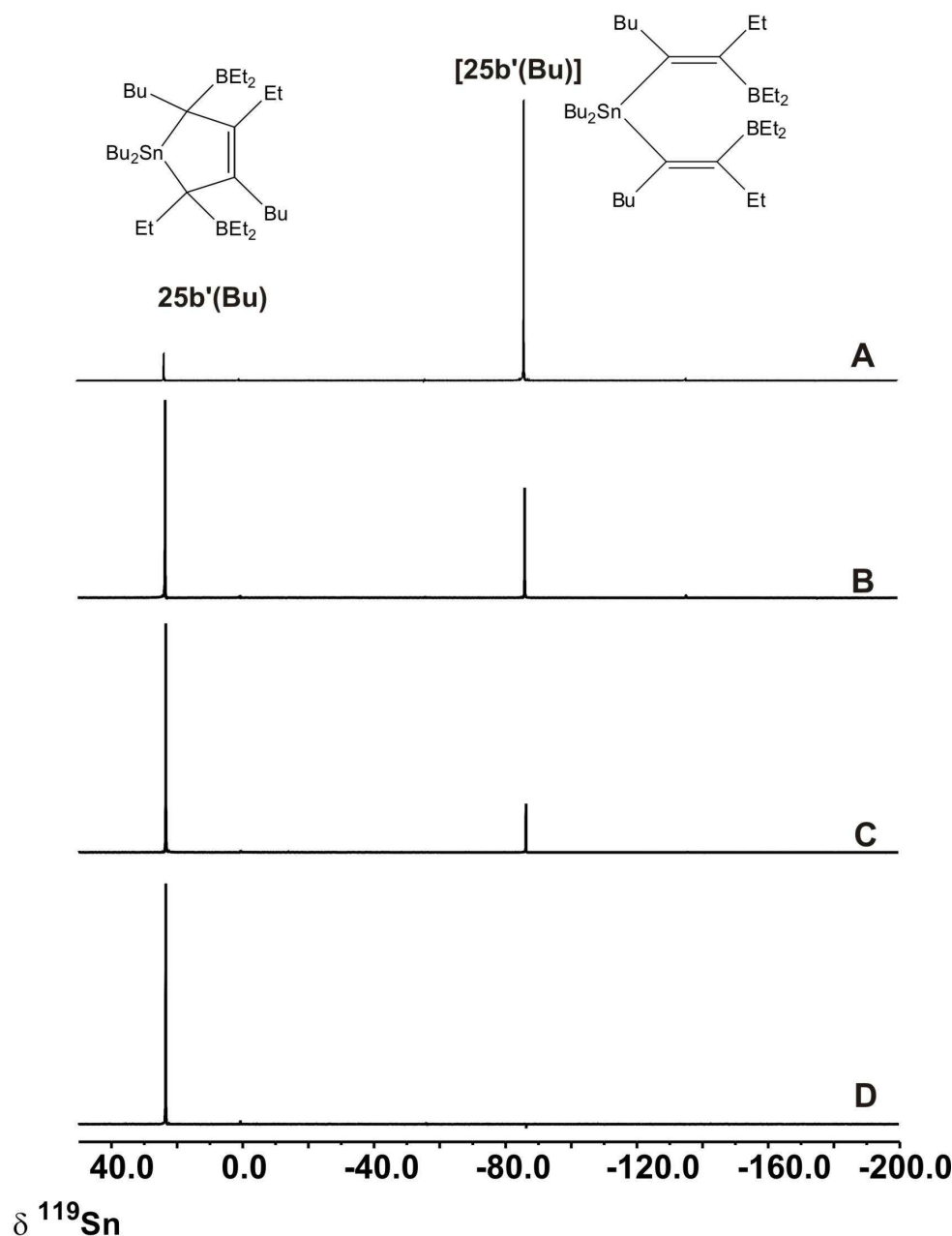


**Abbildung 32:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) einer Reaktionsmischung von **2b(Bu)** mit ca. 5-fachen Überschuss  $\text{BEt}_3$  **3** in  $\text{CDCl}_3$  (links) und  $\text{Tol-d}_8$  (rechts) bei 296 K. A) nach dem Auftauen auf RT nach 1 h; B) nach 16 h Reaktionszeit bei RT; C) nach weiteren 16 h Reaktionszeit bei 65°C; D) nach langsamen Auftauen von -78°C auf RT (16 h); E) nach weiteren 16 h Reaktionszeit bei 85°C.

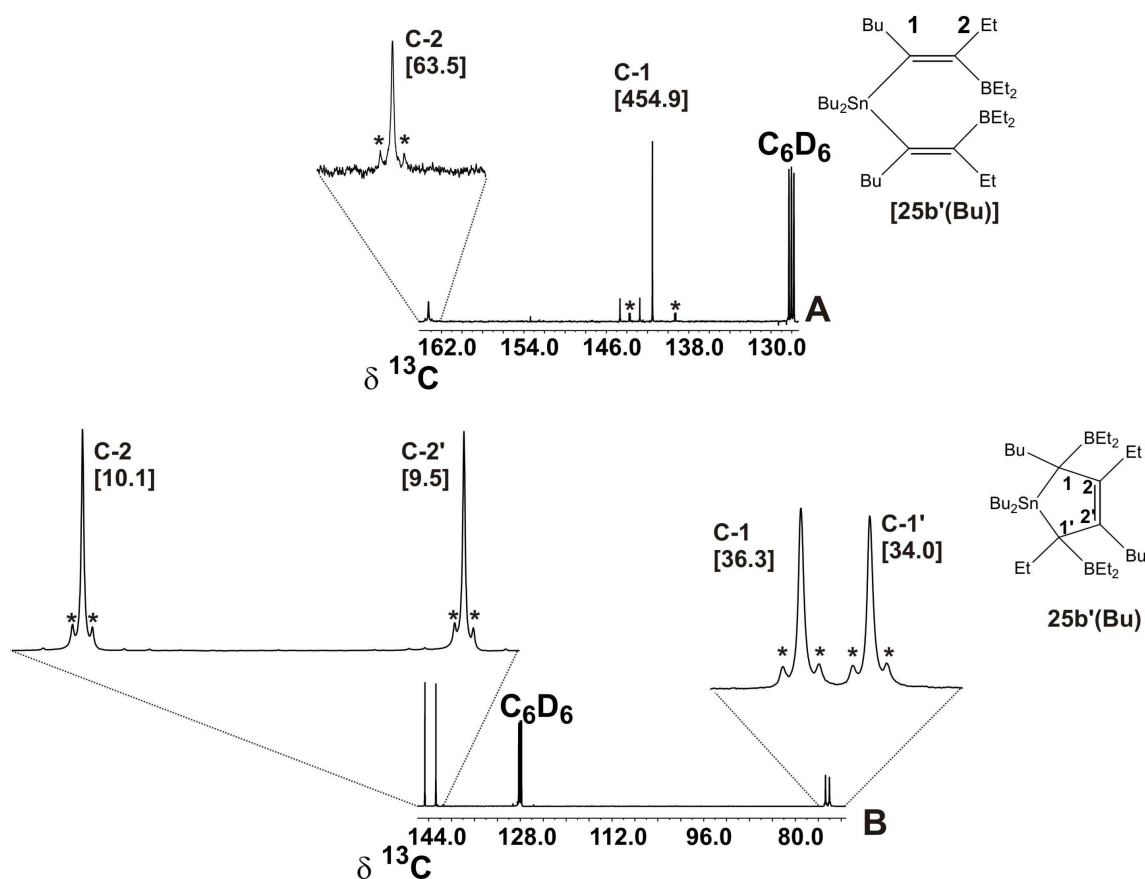
Diesem Umstand kann man auf unterschiedliche Weise aus dem Weg gehen, indem man die Reaktionskinetik in Richtung einer Kinetik 1. Ordnung treibt. Dies lässt sich entweder dadurch bewerkstelligen, dass eine Alkin-Lösung bei RT zu reinem Trialkylboran zugetropft wird. Hierbei ist auf besonders auf die Oxidationsempfindlichkeit der Trialkylborane im allgemeinen und das pyrophore Verhalten von  $\text{Et}_3\text{B}$  zu achten.

Umso angenehmer und mit weniger präparativen Aufwand ist die Möglichkeit verbunden, die Reaktion in einem „hoch“schmelzenden Lösungsmittel wie Benzol durchzuführen. Friert man nun eine Alkinlösung ein und überschichtet sie mit

Trialkylboran, so kann man durch wiederholtes Auftauen, kräftiges Schütteln und sofortiges wieder Einfrieren die Reaktionskinetik in den Bereich pseudo-1.Ordnung bringen und so quantitativ das Dialkenylstannan erhalten, das anschließend in den diborylierten 5-Ring umlagert. Diese Umlagerung lässt sich dann NMR-spektroskopisch verfolgen (siehe **Abbildung 33**)



**Abbildung 33:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) einer Reaktionsmischung von **2b(Bu)** mit ca. 5-fachen Überschuss  $\text{BEt}_3$  **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296K. Die Probe wurde vor dem ersten Vermessen mehrmals schnell eingefroren, aufgetaut und kräftig geschüttelt. A) nach dem Auftauen auf RT nach 0.5 h; B) nach 16 h Reaktionszeit bei RT; C) nach weiteren 4 h Reaktionszeit D) nach insgesamt 2 d Reaktionszeit bei RT.



**Abbildung 34:** 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von A) **[25b'(Bu)]** nach 2h Reaktionszeit bei RT; in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296K und B) **25'(Bu)** nach 2d Reaktionszeit bei RT in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296K. Die Kopplungskonstanten ( $^{119}\text{Sn}$  teilweise  $^{117}\text{Sn}$ ) sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

Wie schon im Falle der Mischungen aus Stannol und 6-Ring sind auch hier die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren im Alkylbereich unübersichtlich und schwer zuzuordnen. Dagegen sind Signale im olefinischen und im Stannolen-Bereich übersichtlich und leicht zuzuordnen wie in **Abbildung 34** gezeigt ist. Die NMR-spektroskopischen Daten finden sich im Anhang.

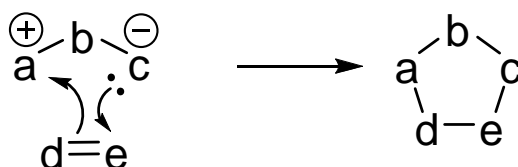
## 3.6 Folgereaktionen zur Organoborierung

### 3.6.1 Reaktion mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

#### 3.6.1.1 Reaktion von Stannolen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition handelt es sich um eine konzertierte  $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition (analog der Diels-Alder-Reaktion),<sup>[168]</sup> über die erstmalig von *Huisgen et al.*<sup>[169]</sup> berichtet wurde. Aufgrund der hohen Auswahlmöglichkeit an Strukturen die für diese Reaktion zur Bildung von Heterocyclen dienen können, wurde dieses Arbeitsgebiet schnell erweitert und diese Reaktion etablierte sich. So ist sie in jedem organisch-chemischen Lehrbuch<sup>[170]</sup> zu finden und füllt auch anderweitig Kapitel in der Fachliteratur<sup>[168b]</sup> oder ist Gegenstand ganzer Fachbücher.<sup>[168c]</sup>

Nach dem allgemeinen **Schema 16** besitzt der 1,3-Dipol (a-b-c) definitionsgemäß am Atom a einen Elektronenmangel (positive Formalladung) und an c eine formal negative Ladung. Lässt man diesen 1,3-Dipol mit einem Mehrfachbindungssystem reagieren (Dipolarophil), so bildet sich ein Fünfring unter Auslöschung der Formalladungen.



**Schema 16:** 1,3-Dipolare Cycloaddition nach Huisgen.<sup>[169a]</sup>

Hierbei besitzt das 1,3-dipolare Molekül vier  $\pi$ -Elektronen und ist isoelektronisch mit dem Allyl-Anion.<sup>[170b]</sup> Wie in **Tabelle 13** an einigen Beispielen gezeigt ist, können mehrere Resonanzstrukturen hierfür formuliert werden. Typische Dipolarophile sind Alkine und Alkene, wobei jedoch nur die Anwesenheit einer  $\pi$ -Bindung zwingend ist.

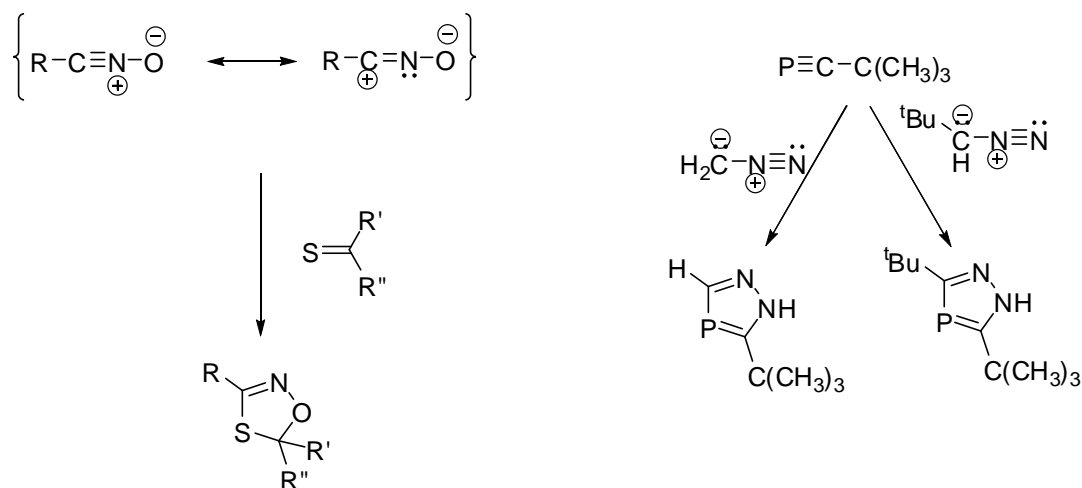


**Tabelle 13:** Resonanzstrukturen einiger 1,3-dipolarer Moleküle.<sup>[170b]</sup>

Nitriloxide	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^{\ominus} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}^{\ominus}$
Azide	$\text{R}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{N}^{\oplus}\equiv\ddot{\text{N}} \longleftrightarrow \text{R}-\ddot{\text{N}}-\text{N}^{\oplus}=\ddot{\text{N}}^{\ominus}$
Diazomethan	$\text{H}_2\text{C}^{\ominus}-\text{N}^{\oplus}\equiv\ddot{\text{N}} \longleftrightarrow \text{H}_2\ddot{\text{C}}-\text{N}=\ddot{\text{N}}^{\oplus}$
Nitrone	$\text{R}_2\text{C}=\text{N}(\text{R})-\text{O}^{\ominus} \longleftrightarrow \text{R}_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\ddot{\text{N}}(\text{R})-\text{O}^{\ominus}$
Nitrilimine	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{R}$

Das Potential der 1,3-dipolaren Cycloaddition wird ersichtlich, wenn man sich zum einen einfache Reaktionen wie die Ozonolyse betrachtet, deren Reaktionsmechanismus eben über eine solche Cycloaddition verläuft.<sup>[170d]</sup>

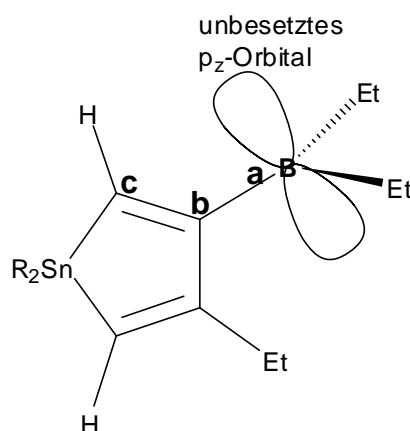
Weiterhin lassen sich auf schnellem Wege wie in **Schema 17** gezeigt ist, bequem unterschiedlich substituierte Heterocyclen herstellen,<sup>[171]</sup> wobei sich z. B. auch der Stickstoff in Nitrilen durch Phosphor ersetzen lässt<sup>[172]</sup> und mit Diazomethan reagiert.<sup>[173]</sup>



**Schema 17:** Synthese von substituierten 1,4,2-Oxathiazole nach *Huisgen et al.* (links)<sup>[172]</sup> und Synthese von 1,4,2-Diazaphospholen aus 2,4-Dimethylpropylidin-phosphan und Diazoalkanen nach *Regitz et al.* (rechts).<sup>[173]</sup>

Metallole bieten sich dem gegenüber mit ihrem cyclischen Diensystem für verschiedene Reaktionen an.<sup>[61a,68,174]</sup> Während N-Donor-Verbindungen mit Boranen primär stets unter Adduktbildung reagieren.<sup>[175]</sup> Trägt das Metallol in 3-Stellung eine Boryl-Gruppe, konkurriert die Sn-C=C-B –Einheit (vgl. **Schema 18**) in ihrer Reaktivität

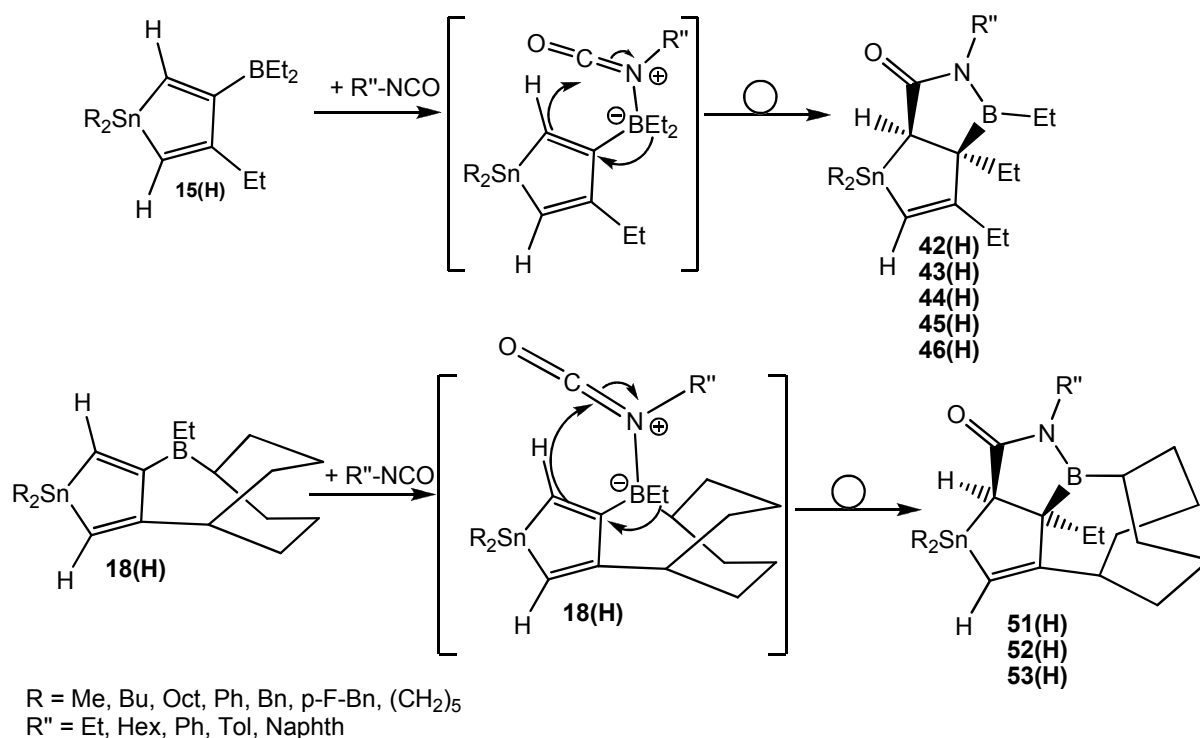
mit dem Diensystem. Dabei erkennt man in dieser Einheit formal den 1,3-Dipol und Reaktionen mit einem Dipolarophil können synchron oder stufenweise zu neuen Heterocyclen führen.



**Schema 18:** Schematische Darstellung von 2,5-unsubstituierten, 3-borylsubstituierten Stannolen als 1,3-Dipole analog zu **Schema 16**.

Das dreifach koordinierte Bor-Atom (Elektronenmangel) ist der a-Teil des 1,3-Dipols, wohingegen das C2-Atom des Stannols durch die Doppelbindung und das benachbarte Sn-Atom elektronenreich ist (c-Teil des 1,3-Dipols). Wählt man als Dipolarophile Alkyl- oder Arylisocyanate, so fungiert die N=C-Bindung der N=C=O-Funktion als Dipolarophil. Schon im Fall bestimmter Alkene, in denen eine Stannyl- und eine Borylgruppe in vicinaler Position an der C=C-Bindung gebunden sind, wurde Reaktivität gegenüber Isocyanaten gefunden.<sup>[176]</sup> Mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff koordiniert das Isocyanat an das Bor-Atom, wobei der elektrophile Charakter des Carbonyl-C erhöht und dieses Zentrum gleichzeitig in die richtige Position für den Ringschluss dirigiert wird.

Wie in **Schema 19** gezeigt ist, können die in 2,5-Stellung unsubstituierten Stannole in einem ersten Reaktionsschritt ein Isocyanat-Molekül über den Stickstoff als Donor anlagern. Ein solches Intermediat konnte bisher nicht beobachtet werden. Bei der nachfolgenden schnellen Cyclisierung wird auch eine Ethylgruppe vom Bor zum benachbarten C-Atom übertragen (Ladungsausgleich) und ein neuer Ring zwischen am Carbonyl-C und am C2 des Stannols geschlossen.



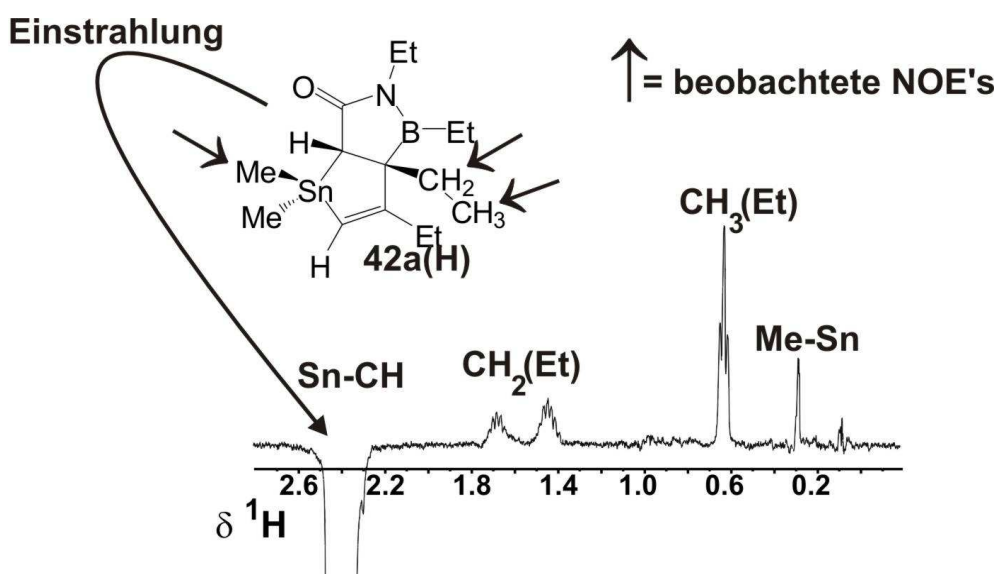
**Schema 19:** Reaktionsmuster zwischen in 2,5-Stellung unsubstituierten Stannolen und Isocyanaten.

Bemerkenswert ist, dass für alle untersuchten Stannole ausgehend von 9-Et-9-BBN ausnahmslos nur die Et-Gruppe übertragen wird. Eine erneute Erweiterung des bicyclischen Ringsystems findet nicht statt.

Die Reaktionen verlaufen für Alkylisocyanate quantitativ und schnell (innerhalb von 30-60 min), wie auch für Arylisocyanate (12h bei RT oder 4h Erhitzen auf 60°C). Die verminderte Reaktivität der Arylisocyanate lässt sich mit der geringeren Nukleophilie des Stickstoffs in Arylisocyanaten erklären, da für den Beginn der Reaktion eine koordinative  $N \rightarrow B$  Wechselwirkung erforderlich ist.

Prinzipiell könnten die so gebildeten Bicyclen oder Polycyclen aufgrund der beiden neuen stereogenen Zentren in Form von vier Stereoisomeren entstehen. Dabei würden in den Diastereomeren die C2-H- und die C3-Et-Bindungen *cis* bzw. *trans* zueinander stehen. Eine Mischung aus allen vier Diastereomeren lässt sich leicht durch die Inspektion der NMR-Daten ausschließen. Da insgesamt nur ein NMR-Datensatz anfällt, handelt es sich ausschließlich um Enantiomeren-Mischungen. Neben dem Singulett für das verbliebene olefinische Proton, ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein neues Singulett für das  $^1\text{H}(\text{Sn-C2-H})$  NMR-Signal leicht auszumachen, begleitet von charakteristischen  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satellitensignalen entsprechend zu  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ .

Wie in **Abbildung 35** gezeigt, lässt sich durch ein 1D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOE-Differenz-Spektrum die Konfiguration der Enantiomeren feststellen, indem man die Übergänge für  $^1\text{H}(\text{Sn}-\text{C}2-\text{H})$  sättigt. Man erkennt sehr gut, dass für die diastereotopen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe am C3-Atom (eines der beiden neuen stereogenen Zentren), die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und eine der beiden  $\text{SnMe}$ -Gruppen jeweils ein deutlicher NOE auftritt, der die räumliche Nähe zu  $\text{Sn}-\text{C}2-\text{H}$  anzeigt.

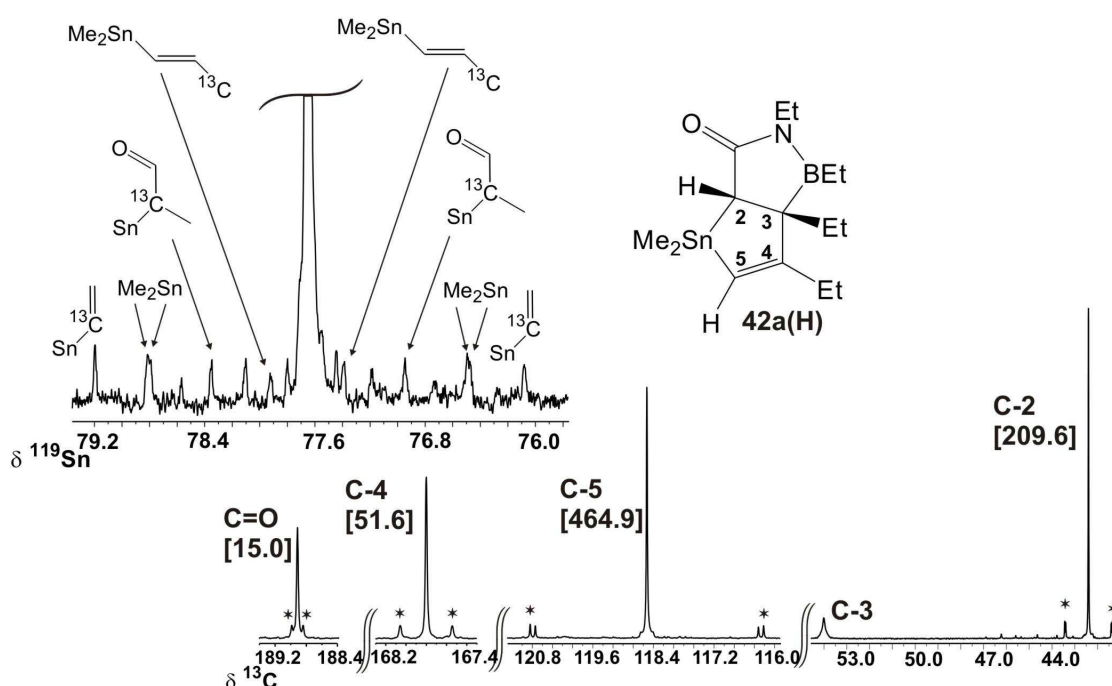


**Abbildung 35:** 399.81 MHz  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOE-Differenz-NMR-Spektrum für den Bicyclus **42a(H)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K, eingestrahlt bei 2.40 ppm. Gut zu erkennen sind die ausgeprägten NOE's für die diastereotopen  $\text{CH}_2$ -Protonen der Et-Gruppe am Stereozentrum und die anhängende  $\text{CH}_3$ -Gruppe, ebenso wie für nur eine  $\text{SnMe}$ -Gruppe.

Damit ist die in **Schema 19** vorerst postulierte Stereochemie bestätigt (Anmerkung: Für die Reaktion mit Naphthylisocyanat wird ein doppelter NMR-Datensatz aufgrund von Rotameren erhalten: Atropisomerie). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bestätigt die typische Amino(dialkyl)boran-Struktur, in der das N-Atom einen Substituenten trägt, der  $\pi$ -Elektronendichte vom Stickstoff abzieht.<sup>[177]</sup>

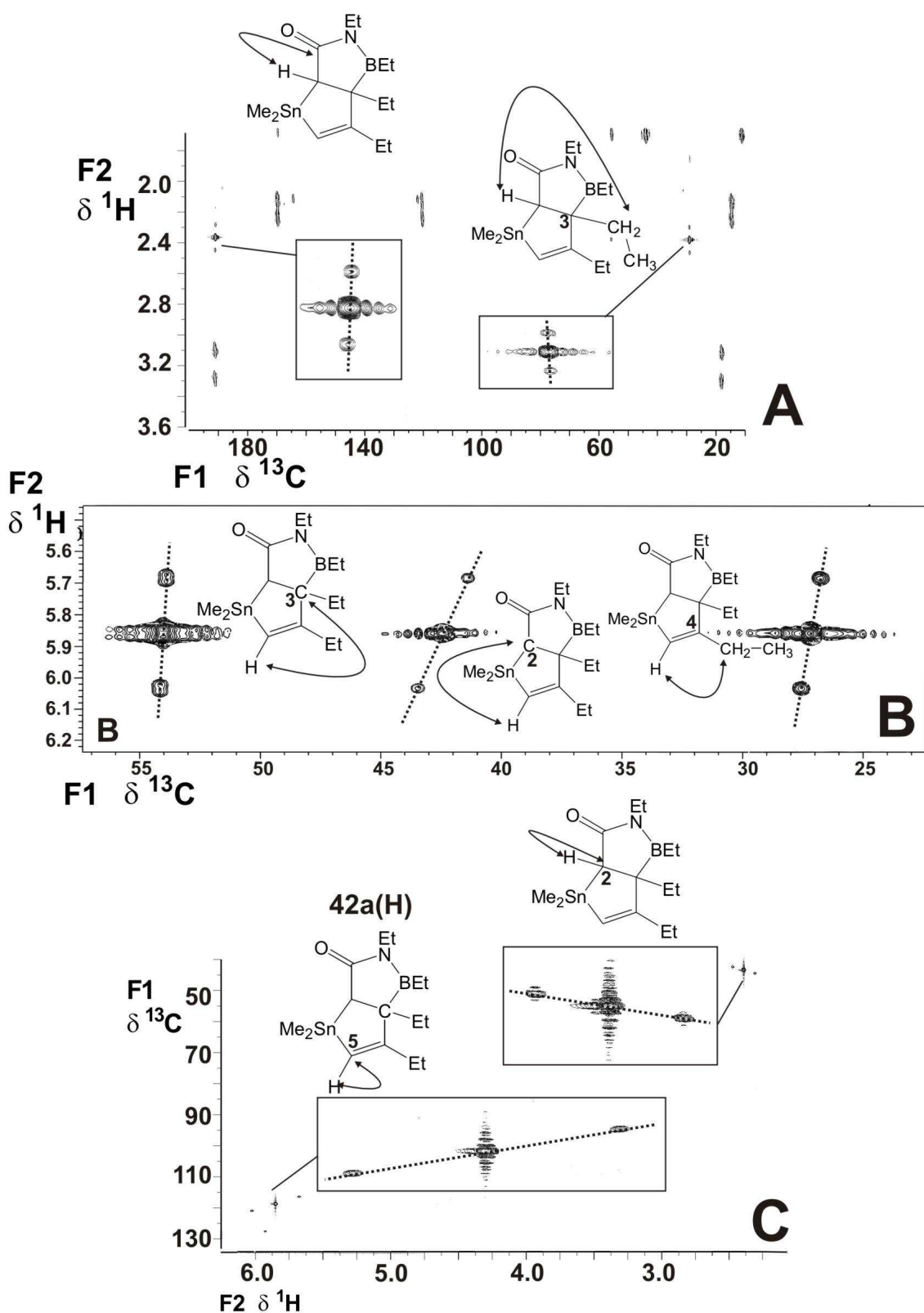
In **Abbildung 36** sind neben dem  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum Ausschnitte aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für **42a(H)** gezeigt. In ersterem lassen sich zusätzlich zu der hochfrequenten Verschiebung der Resonanz (i. Vgl. zu den entsprechenden Stannolen) zahlreiche  $^{13}\text{C}$ -Satelliten beobachten, komplementär zu den  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Das  $^{13}\text{C}(\text{C}=\text{O})$ -NMR-Signal liegt im erwarteten Bereich und die  $\text{Sn}$ -Satellitensignale zeigen eine kleine Kopplung an [ $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 15.0 \text{ Hz}$ ].

Auch für das  $^{13}\text{C}(\text{C4})$ -NMR-Signal werden Sn-Satellitensignale für eine relativ kleine Kopplung beobachtet [ $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 51.6 \text{ Hz}$ ]. Die Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(5)) = 464.9 \text{ Hz}$  ist ebenso wie  $\delta^{13}\text{C}(5)$  in der erwarteten Größenordnung. Das  $^{13}\text{C}(\text{C3})$ -NMR-Signal ist aufgrund der partiell relaxierten  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Kopplung breit, jedoch können aus 2D-NMR-Spektren die  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante und deren absolutes Vorzeichen abgelesen werden (siehe unten). Die Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(2)) = 209.6 \text{ Hz}$  ist auffallend klein, verglichen mit anderen  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ -Werten.<sup>[31c,d]</sup> Dieser Befund lässt sich mit  $\sigma$ - $\pi$ -hyperkonjugativer Wechselwirkung erklären, wobei Elektronendichte der Sn-C2- $\sigma$ -Bindung unbesetzte Zustände der benachbarten C=O-Bindung besetzt.<sup>[178]</sup>



**Abbildung 36:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) des Bicyclus **42a(H)** (oben) und Ausschnitte des entsprechenden 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (beide in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K). Die Kopplungskonstanten ( $^{119}\text{Sn}$  teilweise  $^{117}\text{Sn}$ ) sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

Wie schon erwähnt lassen sich mit entsprechenden 2D-NMR-Experimente (vgl. **Abbildung 37**), aus der Neigung der Kreuzsignale für die Kopplungen, unter Anwendung der **Formel 3**, die Vorzeichen verschiedener Kopplungskonstanten vergleichen und, bei Kenntnis des absoluten Vorzeichen einer der Kopplungskonstanten, bestimmen.



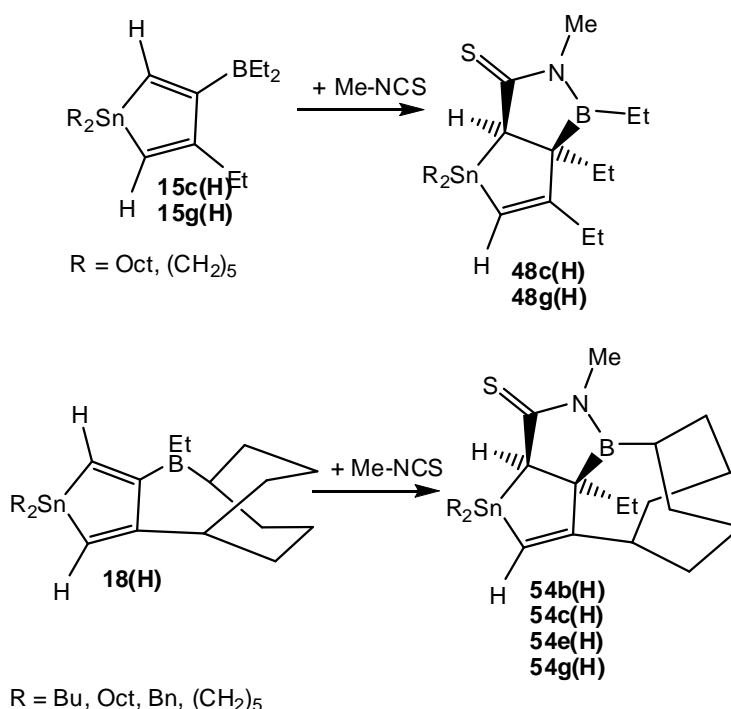
**Abbildung 37:** Ausschnitte aus dem 100.53 MHz  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (A und B) und dem 100.53 MHz  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum (C) der Verbindung **42a(H)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K. A) Kreuzsignale mit  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten für das alkyliche Ring-Proton mit der C=O-Gruppe und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe am C-3-Atom; B) Kreuzsignale mit  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten für das olefinische Ring-Proton mit dem C-2- und dem C-3-Atom und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe am C-4-Atom. C) Kreuzsignale mit  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten für das alkyliche Ring-Proton mit dem C-2-Atom und das olefinische Ring-Proton mit dem C-5-Atom.

Es finden sich für einige Verbindungen (**42a(H)**, **42g(H)**, **51g(H)**, **48a(H)** und **54a(H)**) exemplarisch die ermittelten Vorzeichen in **Tabelle 14**. Alle Vorzeichen entsprechen den Erwartungen.

**Tabelle 14:** Erhaltene Vorzeichen für die absoluten Kopplungskonstanten.

Kopplungs- konstante	<b>42a(H)</b> Vorzeichen	<b>42g(H)</b> Vorzeichen	<b>51g(H)</b> Vorzeichen	<b>48g(H)</b> Vorzeichen	<b>54g(H)</b> Vorzeichen
$^2J(^{119}\text{Sn}/^1\text{H})$ olefin	-	-	-	-	-
$^2J(^{119}\text{Sn}/^1\text{H})$ alkyl	+	+	+	+	+
$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{C=O})$	+	+	+	+	+
$^3J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{CH}_2(\text{C3}))$	-	-	-	-	-
$^2J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-3)$	-	-	-	-	-
$^3J(^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}-\text{CH}_2(\text{C4}))$	-	-	-	-	-

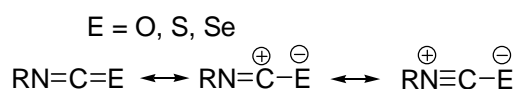
Wie in **Tabelle 14** schon vorgegriffen, wurden Versuche durchgeführt, in denen Isocyanate durch Methylisothiocyanat ersetzt wurde. Hierbei konnten zwar für alle Stannole eine Reaktion zum gewünschten Produkt festgestellt werden, jedoch ist diese teils von merklicher Zersetzung begleitet. So können nur im Falle der stabileren Stannole ( $\text{Oct}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_5$  am Sn) ausgehend von  $\text{Et}_3\text{B}$  bzw. für die Stannole ausgehend von 9-Et-9-BBN die Schwefel-Analoga (vgl. **Schema 20**) erhalten werden.



**Schema 20:** Reaktion zwischen in 2,5-Stellung unsubstituierten Stannolen und Methylisothiocyanant.

Die Reaktionszeiten sind relativ lang (5-7 d bei RT) und die Reaktion sollte in abgedunkelten Gefäßen durchgeführt werden, da Licht die Zersetzung begünstigt. Für Ph-NCS konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Erklärung für die unterschiedliche Reaktivität von RNCO, RNCS und RNCSe:



**Schema 21:** Resonanzstrukturen für Isoelementcyanate.

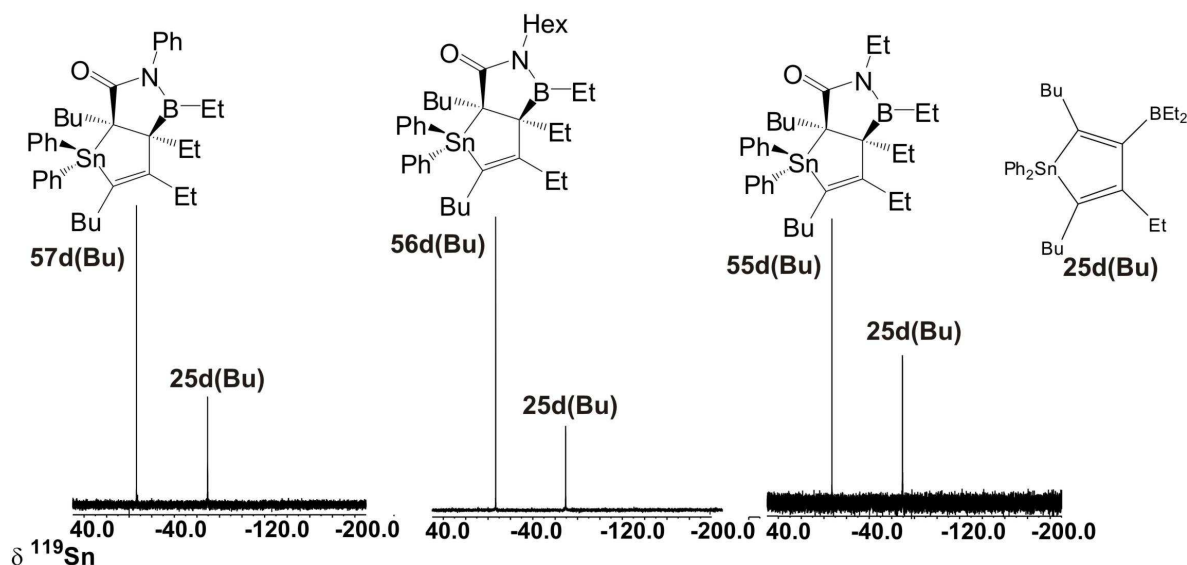
Für E = O kommt der linken Grenzstruktur die größte Bedeutung zu. Für E = S trifft dies nur noch bedingt zu, und die rechte Grenzstruktur gewinnt an Bedeutung (siehe **Schema 21**). Dieser Trend setzt sich fort für E = Se. Der Beitrag der mittleren Grenzstruktur zum Grundzustand ist gering für alle drei Elemente. In der rechten Grenzstruktur hat der Stickstoff keine basischen Eigenschaften mehr und folglich ist der erste Schritt der Reaktion mit den Stannolen gehindert, denn die koordinative N→B-Bindung wird schwach (E = S) oder bildet sich gar nicht (E = Se). Denkbar sind dann jedoch alternative Reaktionen mit dem Diensystem (siehe unten).



### 3.6.1.2 Reaktion von Gemischen aus Stannolen und 1,4-Stannabora-cyclohexa-2,5-dienen mit Isocyanaten

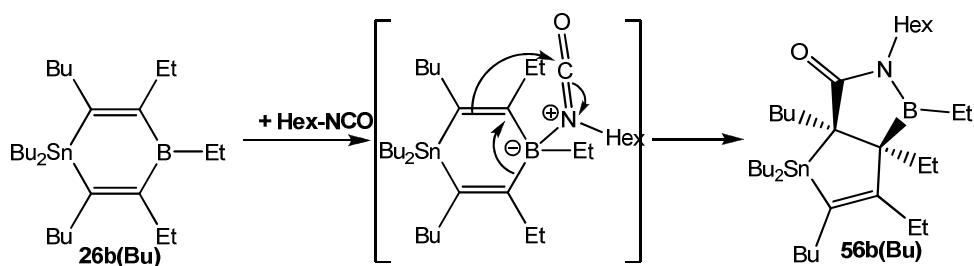
Da im Falle der Organoborierung von Dialkynylstannanen in einigen Fällen Gemische der Stannole mit 1,4-Stannabora-cyclohexa-2,5-dienen (6-Ringe) anfallen, wurde untersucht, wie solche Gemische auf die Zugabe von Isocyanat reagieren.

Überraschenderweise reagiert der 6-Ring sehr schnell und quantitativ zu dem gewünschten Bicyclus (Bestätigung durch vergleichbare NMR-Datensätze), wohingegen das Stannol nur langsam reagiert. In **Abbildung 38** sind die  $^{119}\text{Sn}$ -Spektren für **25d(Bu)** und **26d(Bu)** die mit einem Überschuss an Alkyl- bzw. Arylisocyanat zur Reaktion gebracht wurden (mehrständiges Kochen in Hexan). Das Signal für den 6-Ring ist nicht mehr zu beobachten, wohingegen die Bildung des Bicyclus angezeigt wird. Das Stannol reagiert nur langsam und teilweise unter Zersetzung ab.

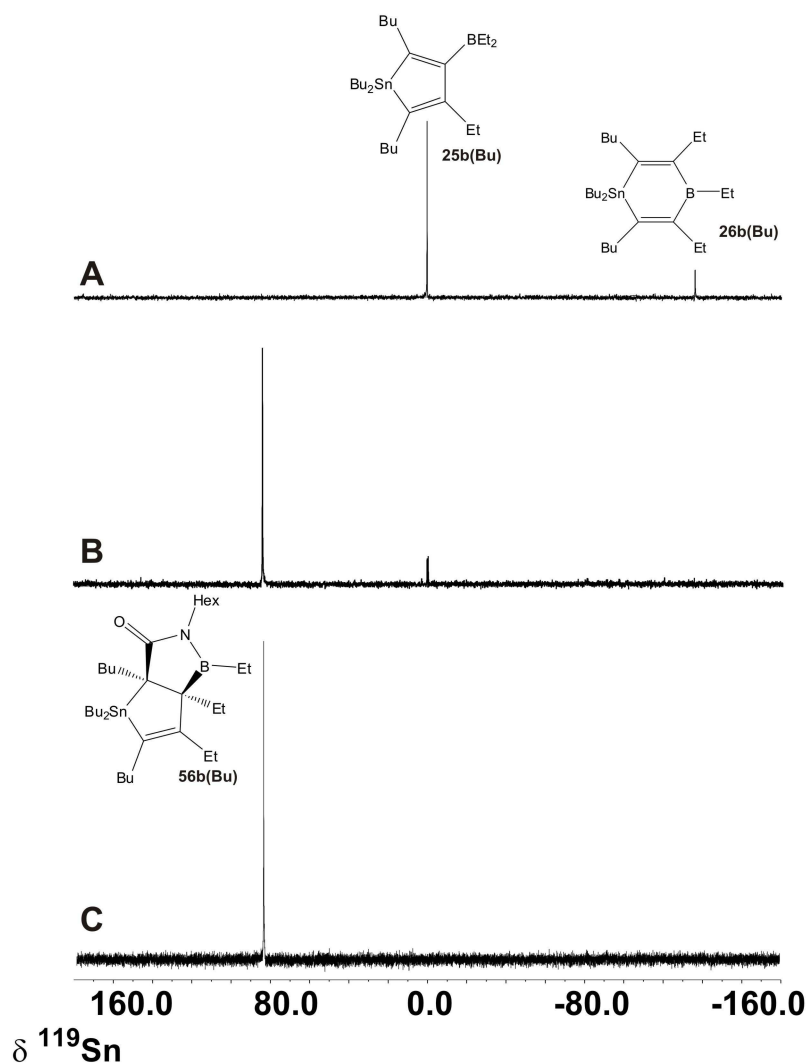


**Abbildung 38:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K einer Mischung aus dem Stannol **25d(Bu)** und einem Überschuss der Isocyanate PH-NCO (links), Hex-NCO (mitte) und Et-NCO (rechts) nach mehrständigen Kochen im Rückfluss in Hexan.

Im Falle thermisch mehr belastbarer Stannole (längere Alkylgruppen am Sn wie z.B. Bu, vgl. Anhang und **Abbildung 39** für **56b(Bu)**) kann die Reaktion quantitativ in Richtung des Bicyclus gebracht werden. Hierbei kann der in **Schema 22** gezeigte Reaktionsmechanismus für die 6-Ringe angenommen werden.



**Schema 22:** Reaktionsmechanismus, der bei der Umsetzung der 6-Ringe (hier **26b(Bu)**) mit Isocynanten (Hexylisocyanat) zu den Bicyclen führt (hier **56b(Bu)**).

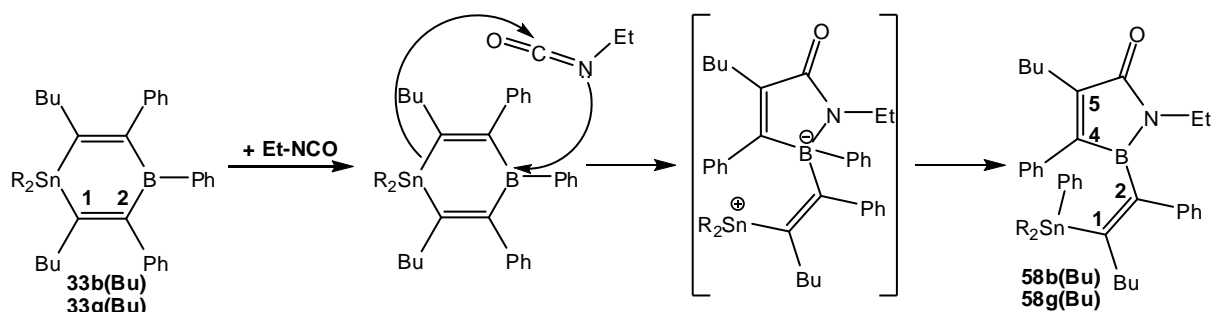


**Abbildung 39:** 149.09 MHz <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H)) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 296 K der thermischen Umsetzung einer Mischung von **25b(Bu)** und **26b(Bu)** mit Hexylisocyanat zu **56b(Bu)**. A) vor Zugabe von Hexylisocyanat; B) nach Zugabe von Hexylisocyanat nach 2.5 d bei 70°C; C) nach 10 d bei 70°C.

### 3.6.1.3 Reaktion von 1,4-Stannabora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-dienen mit Isocyanaten

Wie schon erwähnt können hochsubstituierte 1,4-Stannabora-cyclohexa-2,5-diene aus Dialkynylstannanen und  $\text{BPh}_3$  quantitativ hergestellt werden. Es ist daher nahe liegend diese reinen 6-Ringe wie oben mit Isocyanaten zur Reaktion zu bringen. Erstaunlicherweise werden völlig unterschiedlich NMR-Daten erhalten (vgl. **Tabelle 15**). Aus diesen kann geschlossen werden, dass sich wohl zwar zu Beginn ein Addukt bildet, hier aber möglicherweise die Sn-C2-Bindung gebrochen wird. Dabei entsteht ein bisher spektroskopisch nicht charakterisiertes zwitterionisches Intermediat, das sich schnell durch die Übertragung einer Ph-Gruppe an das Sn-Atom in die Verbindungen **58b(Bu)** und **58g(Bu)** umlagert.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ( $\delta^{11}\text{B} = 46.5$  bzw.  $45.6$ ) passt zu entsprechenden 5-Ringen <sup>[177]</sup> und auch das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum lässt sich aufgrund von  $\delta^{119}\text{Sn} = -83.3$  bzw.  $118.5$  einem Alkenyl(dialkyl)phenylstannan zuordnen. Aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (vgl. **Tabelle 15**) sind neben der vorher nicht vorhandenen SnPh-Gruppe ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen!) nur zwei weitere olefinische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale mit  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten vorhanden, entsprechend  $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über eine bzw. zwei Bindungen. Im Alkylbereich finden sich keine dem Bicyclus entsprechenden Signale wie für den  $^{13}\text{C}2$ -Kern (siehe oben mit großer Kopplung) oder dem  $^{13}\text{C}3$ -Kern (breites Signal). Desweiteren finden sich im olefinischen Bereich zwei breite  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale die Bor-gebundenen Kohlenstoffen zugeordnet werden können und die vorgeschlagenen Strukturen (vgl. **Schema 23**) stützen.



**Schema 23:** Reaktionsfolge der 1,4-Stannaboracyclohexa-2,5-diene **33b(Bu)** und **33g(Bu)**, erhalten aus den entsprechen Dialkynylstannanen und  $\text{BPh}_3$ , mit  $\text{Et-NCO}$ , die die neuen Verbindungen **58b(Bu)** und **58g(Bu)** ergibt.

## Spezieller Teil

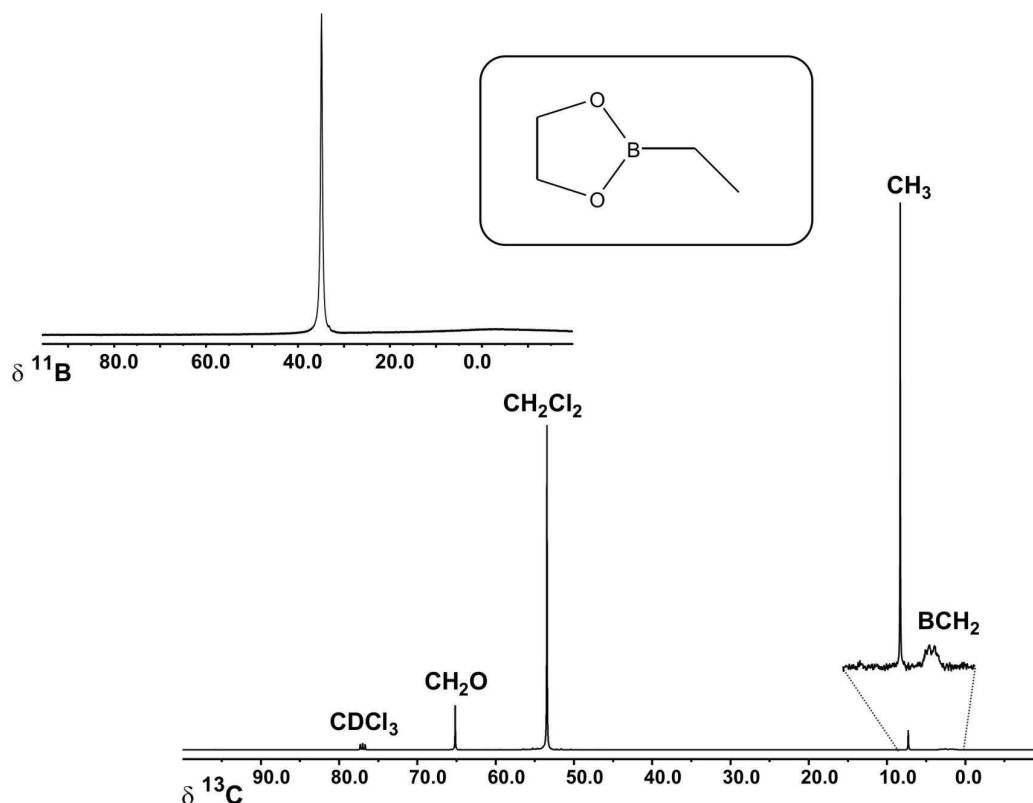
**Tabelle 15:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Daten für **58b(Bu)** und **58g(Bu)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

	$\delta ^{13}\text{C}$							$\delta ^{119}\text{Sn}$	$\delta ^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5	C=O	Sn-Ph	NR		
<b>58b(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	156.5 [428.9]	147.9 br	151.2 br	144.4	180.0	140.8 [406.1], 136.8 [30.9], 127.9 [42.0], 128.3 [10.4]	35.8, 15.1	-83.3 (5.9)	46.5 (2400)
<b>58g(Bu)</b> <sup>[b]</sup>	154.3 [456.8]	148.1 br	151.5 br	144.7	180.1	140.1 [421.9], 136.6 [33.2], 128.3 [47.7], 128.4 [10.1]	35.7, 15.6	-118.5 (6.4)	45.6 (2200)

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 10.9 [345.1]/11.1 [348.7] (Sn-Bu), 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ , NEt), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 23.1 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 [68.8] ( $\text{CH}_2$ , Sn-Bu), 27.4 [67.4] ( $\text{CH}_2$ , Sn-Bu), 29.1 [20.1] (2  $\text{CH}_2$ , Sn-Bu), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 [11.8] ( $\text{CH}_2$ , C1), 35.6 [45.1] ( $\text{CH}_2$ , am C1), 35.8 ( $\text{CH}_2$ , NEt); 140.7 [83.9] (C-*i*, am C3), 136.9 (C-*i*, am C4), 128.8 (C-*o*), 128.7 [5.3] (C-*o*, am C3), 128.2 (C-*m*), 128.0 (C-*m*), 127.4 (C-*p*), 126.3 (C-*p*). [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.2 [320.0]/12.5 [317.4] ( $\text{CH}_2$ -Sn), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 15.6 ( $\text{CH}_3$ , NEt), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 27.8 [30.4] ( $\text{CH}_2$ ), 27.8 [30.7] ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 [46.8] ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 [12.7] ( $\text{CH}_2$ , am C1), 35.5 [47.6] ( $\text{CH}_2$ , am C1), 35.7 ( $\text{CH}_2$ , NEt); 140.7 [89.6] (C-*i*, am C3), 136.9 (C-*i*, am C4), 128.7 (C-*o*), 128.6 [5.5] (C-*o*, am C3), 128.1 (C-*m*), 128.1 (C-*m*), 127.4 (C-*p*), 126.4 (C-*p*).



CH<sub>3</sub>)-NMR-Signal hingewiesen werden soll, das durch die partiell relaxierte <sup>13</sup>C-<sup>11</sup>B-Kopplung stark verbreitert ist [<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 89.3 Hz].



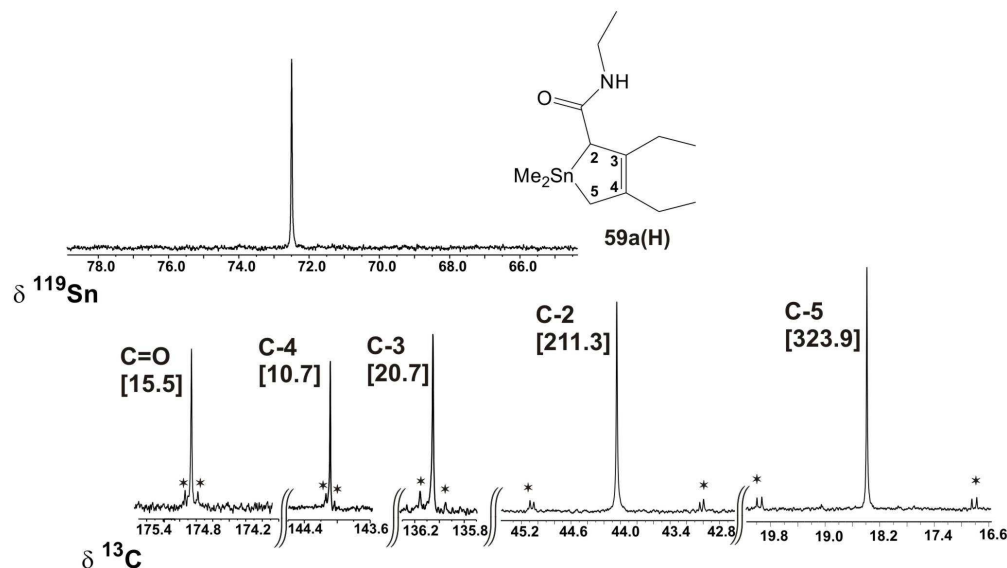
**Abbildung 40:** 128.24 MHz <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und 100.53 MHz <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einer abkondensierten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Fraktion von 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan in CDCl<sub>3</sub> bei 296 K.

Für die neuen Stannolene verschwindet im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die <sup>1</sup>H-Resonanz des olefinischen Ring-Protons, und es werden neben den restlichen <sup>1</sup>H(Alkyl)-NMR-Signalen, drei <sup>1</sup>H-Resonanzen für die alkyischen Ring-Protonen ausgemacht. Eine für <sup>1</sup>H(SnC2) mit <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 52.8 Hz für **59a(H)** und zwei für die diastereotopen <sup>1</sup>H(SnC5)-Kerne, deren Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) erwartungsgemäß von einander abweichen (43.4 Hz und 33.2 Hz jeweils für **59a(H)**). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (vgl. **Abbildung 41**) liefern wie auch die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren Datensätze, vergleichbar mit denen für bekannte Stannolene.<sup>[182]</sup>

Die <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanz der neuen Stannolene ist im Vergleich zu den Bicyclen nur wenig tieffrequent verschoben. Durch die Ringöffnung wird <sup>13</sup>C-NMR-Resonanz des Carbonyl-C um ca. 15 ppm zu niedrigeren Frequenzen (vgl. **Tabelle 16**) verschoben, die Kopplungskonstante <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C) wird jedoch kaum beeinflusst.

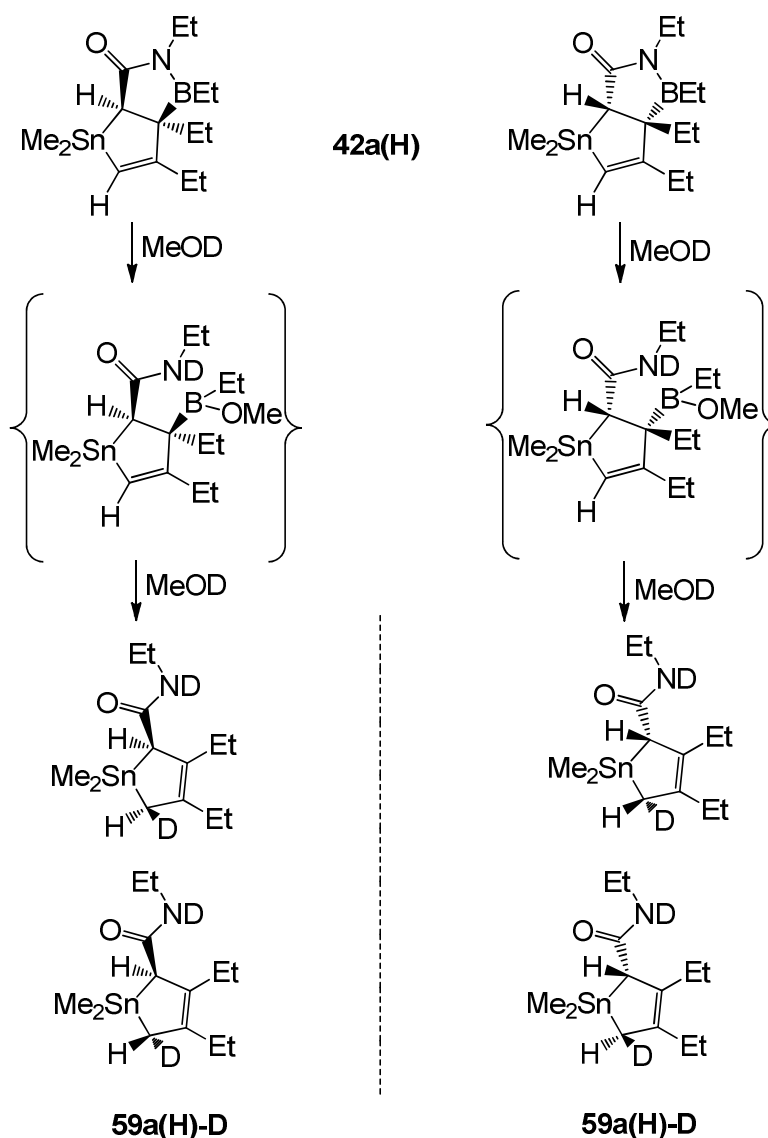
Wie auch schon bei den Bicyclen ist die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C(2)) kleiner als z.B. für den <sup>13</sup>C5-Kern (211.3 Hz gegenüber 323.9 Hz in **59a(H)**) erwartet, was sich auch hier durch die σ-π-hyperkonjugativen Effekten durch die Acylamid-Gruppe

erklären lässt.<sup>[178]</sup> Für **59a(H)** konnte aus einer 1:1-Mischung aus Hexan:Diethylether einkristallines Material erhalten werden, das für die Röntgenkristallographie geeignet war (siehe unten).



**Abbildung 41:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) des Stannolens **59a(H)** (oben) und Ausschnitte des entsprechenden 100.53 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (beide in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K). Die Kopplungskonstanten ( $^{119}\text{Sn}$  teilweise  $^{117}\text{Sn}$ ) sind mit Sternen markiert, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

Zur Abklärung des Reaktionsmechanismus wurde die Alkoholyse mit Monodeutero-Methanol durchgeführt. Wie erwartet und in **Schema 25** gezeigt erhält man nun alle durch die Alkoholyse möglichen Stereoisomeren, was durch den doppelten Satz an NMR-Daten leicht zu erkennen ist (vgl. **Tabelle 16**). Es können hier auch sehr leicht die Isotopeninduzierten Verschiebung durch die Deuterierung beobachtet werden, die in allen Fällen eine Verschiebung zu tiefen Frequenzen verursacht.



**Schema 25:** Alkoholyse von **42a(H)** mit Monodeutero-Methanol führt über eine nicht beobachtete Zwischenstufe, in der der Ring geöffnet wird, zu allen vier möglichen Stereoisomeren.

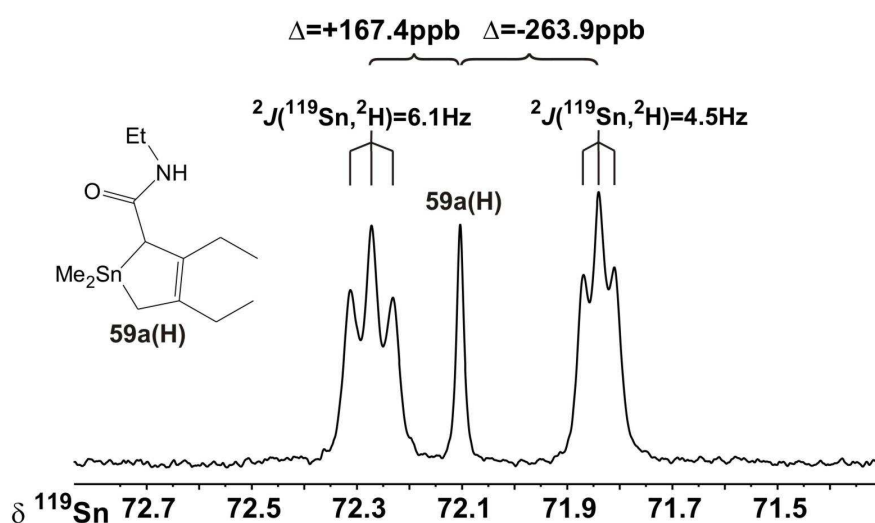
Interessant und bemerkenswert ist das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (siehe **Abbildung 42**), das die Umsetzung des Bicyclus **42a(H)** mit einer 80:20 Mischung aus Monodeutero-Methanol:Methanol zeigt. Dies wurde durchgeführt um die Isotopeninduzierte Verschiebung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum direkt ablesen zu können. Erwartungsgemäß werden für die diastereomeren Verbindungen unterschiedliche  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen gefunden, die durch eine  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^2\text{H})$ -Kopplung jeweils zu einem Triplet mit den Intensitäten 1:1:1 aufgespalten sind. Besagte  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^2\text{H})$ -Kopplungen sind klein (6.1 und 4.5 Hz), weswegen aufgrund skalarer Relaxation zweiter Art <sup>[183]</sup> die Intensitäten nicht im Verhältnis 1:1:1 sind.



Jedoch passen die ausgemessenen Kopplungskonstanten zu den Kopplungen  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ , die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entnommen wurden. Teilt man diese durcheinander, sollte das Verhältnis der beiden gyromagnetischen Verhältnisse herauskommen, wie es in **Formel 4** gezeigt ist.

$$\frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^2\text{H})} = \frac{^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})}{^2J(^{119}\text{Sn}, ^2\text{H})} \approx \frac{42.0\text{Hz}}{6.1\text{Hz}} \approx \frac{31.7\text{Hz}}{4.5\text{Hz}} \approx 6.9$$

**Formel 4**



**Abbildung 42:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K der teildeutierten Stannolene **59a(H)-D** mit geringen Mengen an **59a(H)**. Dadurch wird die entgegengesetzte Isotopeninduzierte chemische Verschiebung  $^2\Delta^{1/2}\text{H}(^{119}\text{Sn})$  in ppb sichtbar.

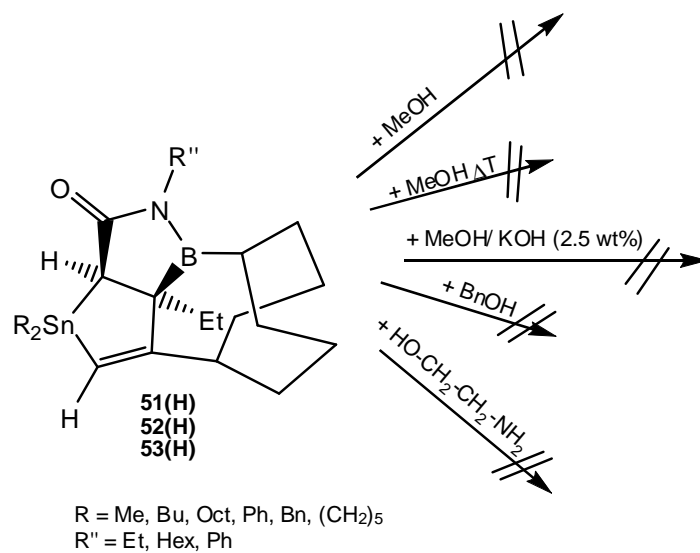
Die Isotopeninduzierte Verschiebungen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum liegen beide im Bereich der in der Literatur genannt ist,<sup>[184]</sup> jedoch ist dieser Effekt für die Diastereomeren gegensätzlich, so dass das abgebildete, optisch sehr ansprechenden, Spektrum zustande kommt. Leider liefert die Theorie noch keine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten.

**Tabelle 16.** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für die mittels Alkoholyse erhaltenen Stannol-3-ene **59a(H)**, **59b(H)** und der teildeutierten **59a(H)-D** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$  in Hz sind jeweils in Schrägstrichen gegeben / /, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{1/2}\text{H}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in ppb sind in jeweils in umgekehrten Schrägstrichen gegeben \ \, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$							$\delta^{119}\text{Sn}$	
	C2	C3	C4	C5	C=O	Et(3)	Et(4)	NR	
<b>59a(H)</b> <sup>[a]</sup>	44.1 [211.3]	144.1 [10.7]	136.1 [20.7]	18.4 [323.9]	174.9 [15.5]	28.0 [57.5], 13.4	25.8 [38.8], 13.3	34.0, 15.5	71.9 (12.9)
<b>59a(H)-D</b> <sup>[b]</sup>	43.9 [211.6] \-191.3\	143.9 [10.2] \-216.1\	135.9 [20.6] \-112.8\ 135.9 [20.7] \-164.8\	17.9 [336.6] /20.3/ \-449.7\	174.7 [15.6] \-196.7\	27.9 [56.9] \-143.1\ 27.9 \-167.4\ [57.5], 13.3 \-130.4\	25.7 [38.0] \-140.7\ 13.1 \-131.2\ [57.5], 13.3	33.7 \-267.2\ 15.4 \-145.1\	72.1 [5.8] \168.4\   71.7 [4.0] \-262.9\
<b>59b(H)</b> <sup>[c]</sup>	43.2 [181.3]	144.3 [7.8]	136.2 [17.4]	16.6 [284.1]	175.1 [13.4]	28.1 [50.7], 13.3	25.8 [34.4], 13.2	34.1, 15.4	64.6 (5.7)

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -8.8 [328.4]/-10.1 [335.4] ( $\text{Sn-CH}_3$ ); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -8.9 [327.9] \-167.7\, -8.9 [327.2] \-186.6\, -10.2 [335.5] \-140.2\, -10.3 [334.8] \-157.9\ ( $\text{Sn-CH}_3$ ); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 10.8 [334.9] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 11.4 [329.1] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 28.8 [24.0]/29.0 [21.5] ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 [52.2] ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 [58.5] ( $\text{CH}_2$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ).

Versucht man die erhaltenen Polycyclen **51(H)**, **52(H)** und **53(H)** einer entsprechenden Alkoholyse zu unterziehen, wird man durch deren Stabilität überrascht und gleichzeitig enttäuscht (vgl. **Schema 26**). Denn weder die Reaktion mit Alkoholen oder Benzylalkohol (bei R. T. oder Erhitzen) noch mit Basen (2-Aminoethanol bzw. KOH 2.5 wt% in MeOH) führt zur Ringöffnung. Leider wurde diese Ziel nicht erreicht, denn die veresterte Boronsäure wäre Teil des Moleküls geblieben und hätte für weitere Reaktionen zur Verfügung gestanden.

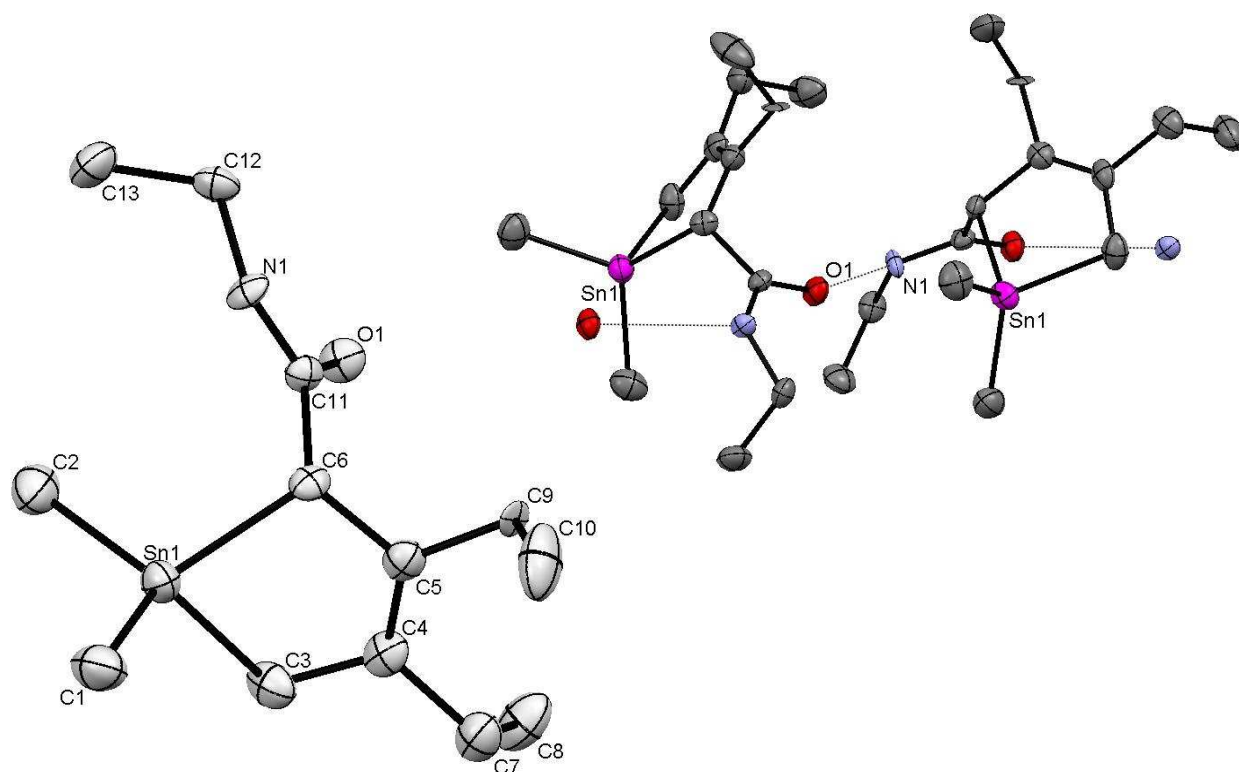


**Schema 26:** Die Polycyclen **51(H)**, **52(H)** und **53(H)** sind gegenüber der Alkoholyse überaus stabil.

**Röntgenkristallographische Untersuchungen an 56a(H)**

**Tabelle 17:** Röntgenkristallographische Daten für **56a(H)**.

Parameter	56a(H)
Formel	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> NOSn
Molekulargewicht	330.03 g/mol
Diffraktometer	STOE IPDS II, Mo K <sub>α</sub> , = λ 71.069 pm, Graphit Monochromator
Kristallform	farblose Plättchen
Dimensionen	0.18 x 0.17 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitteparameter in pm und °	a = 1733.3(2)      α = 90 b = 949.60(14)      β = 90 c = 1861.5(3)      γ = 90
Volumen in nm <sup>3</sup>	3063.9(8)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	8
Dichte (berechnet)	1.431 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	1344
Messbereich (θ/°)	1.66 – 26.05
Absorptionskoeffizient μ	1.652 mm <sup>-1</sup>
Temperatur	133(2) K
Zahl der gemessenen Reflexe	8450
Unabhängige Reflexe (I>(2σ(I)))	1708
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerte Parameter	145
R1(I>(2σ(I))); wR2	0.0778; 0.1367
Max./min. Restelektronendichte [epm <sup>-3</sup> x10 <sup>-6</sup> ]	0.133/-1.302



**Abbildung 43:** Kristallstruktur von **56a(H)** (ORTEP, 40% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome wurden weggelassen, links) mit ausgewählten Bindungslängen/pm und -winkeln/°: Sn1-C1 211.8(12), Sn1-C2 212.9(10), Sn1-C3 216.1(11), Sn1-C6 217.9(9), C3-C4 151.1(15), C5-C4 133.8(15), C6-C5 151.0(13), N-H-O 288.0, C2-Sn1-C1 113.8(5), C6-Sn1-C2 113.8(4), C6-Sn1-C1 111.8(4), C3-Sn1-C2 116.7(5), C3-Sn1-C1 112.1(4), C6-Sn1-C3 85.6(4), Sn1-C6-C5 103.1(6), C6-C5-C4 121.9(9), C5-C4-C3 122.5(9), C4-C3-Sn1 102.9(7); Rechts: Ausschnitt aus der Kettenstruktur zur Verdeutlichung der Kokristallisation beider Enantiomere.

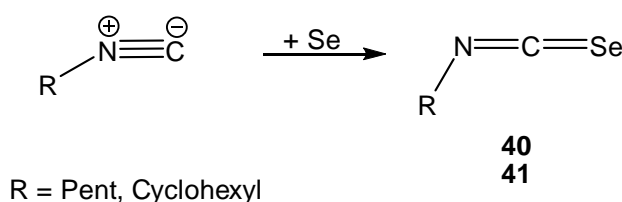
Die Kristallstruktur von **56a(H)** ist in **Abbildung 43** gezeigt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Die Moleküle sind untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, was durch den N-O-Abstand ersichtlich wird (288 pm).<sup>[185]</sup>

Die beiden Enantiomeren kristallisieren nebeneinander in einer Kettenstruktur, wobei sie sich abwechseln (vgl. **Abbildung 43** links). Die Sn-C(Me)-Bindungslängen (211.8 und 212.9 pm) liegen im Bereich bekannter Methylzinnverbindungen<sup>[166]</sup> und die Bindungen Sn1-C3 (216.1 pm) und Sn1-C6 (217.9 pm) sind leicht länger im Vergleich mit anderen Sn-C-Bindungen.

Die endocyclischen C–C Bindungen passen zu entsprechenden Einfachbindungen (151.1 pm für C3-C4 und 151.0 pm für C6-C5) bzw. Doppelbindungen (133.8 pm für C5-C4) in der Literatur. Alle Winkel am Zinn als Zentralatom sind größer als der Tetraederwinkel mit Ausnahme des endocyclischen Winkels C6-Sn1-C3 (85.6°), der wie erwartet gestaucht ist. Die Winkel an der C=C-Doppelbindung sind nahe an den erwarteten 120° (C6-C5-C4 121.9° und C5-C4-C3 122.5°).

### 3.6.3 Isoselenocyanate und deren Reaktivität mit Stannolen

Isoselenocyanate sind nicht kommerziell erhältlich, jedoch sehr leicht über verschiedene Syntheserouten zugänglich.<sup>[186]</sup> Hierbei ist die Synthese über die kommerziell erhältlichen Isocyanide mit elementarem Selen<sup>[187]</sup> (vgl. **Schema 27**) vorzuziehen. Der alternative Weg über Formamide, Selen und Phosgen<sup>[186b]</sup> scheint aus Sicherheitsgründen weniger empfehlenswert. So wurden nach optimierter Literaturvorschrift<sup>[187]</sup> die Isoselenocyanate **40** und **41** in guten Ausbeuten als hydrolyseempfindliche Öle erhalten.



**Schema 27:** Synthese der Isoselenocyanate Pentylisosenocyanat **40** und Cyclohexylisosenocyanat **41** ausgehend von den kommerziell erhältlichen Isocyaniden und elementarem Selen.

Entgegen der Erwartung und in Einklang mit der Literatur<sup>[188]</sup> besitzen diese Se-Verbindungen zwar einen charakteristischen, aber keinen Selen-typischen (wie z.B. die isomeren Selenocyanate) übel riechenden Geruch und berichtete<sup>[186d]</sup> „scharfe“ und reizende Gerüche sind auf Zersetzung und Freisetzung der Isonitrile zurückzuführen. Dennoch sollten dieser relativ geruchsneutralen Verbindungen aus Sicherheitsgründen nur unter einem gut ziehenden Abzug verwendet werden.

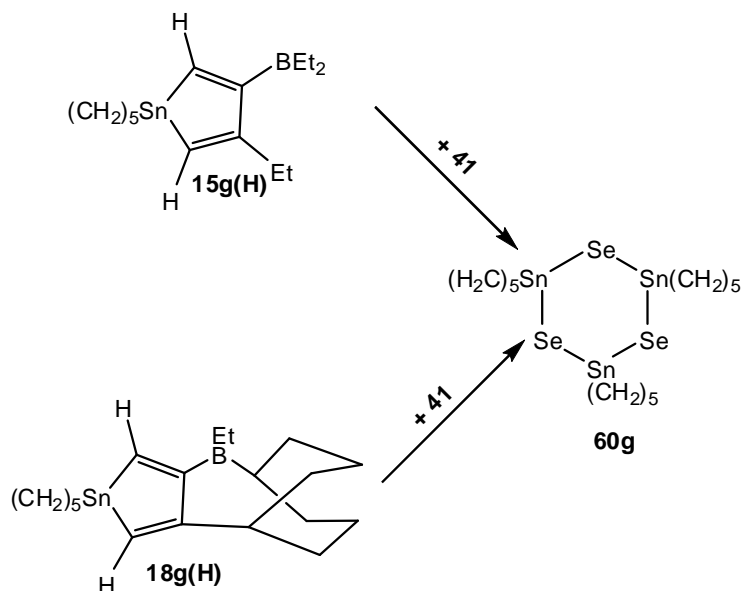
Die für **41** erhaltenen <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[186c]</sup> **40** ist bisher nicht beschrieben und so werden die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten in **Tabelle 18** aufgeführt. Die <sup>77</sup>Se-NMR-Signale für diese Verbindungen wurden bisher nicht berichtet. Sie liegen aber in dem erwarteten Bereich.

**Tabelle 18:**  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten für Pentylisoselenocyanat **40** und Cyclohexylisoselenocyanat **41** in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[a]</sup> bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> bei 296 K, Kopplungskonstanten  $^1J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C})$  sind in Hz in [[ ]], Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  sind in Hz in ( ).

	$\delta ^{13}\text{C}$		$\delta ^{77}\text{Se}$
	R-N	N=C=Se	
<b>40</b> <sup>[a]</sup>	45.4 (CH), 29.0 (CH <sub>2</sub> ), 28.5 (CH <sub>2</sub> ), 21.8 (CH <sub>2</sub> ), 13.7 (CH <sub>3</sub> )	121.7 [[301.6]]	-352.5 (2.9)
<b>41</b> <sup>[b]</sup>	55.7 (CH), 32.5 (CH <sub>2</sub> ), 24.9 (CH <sub>2</sub> ), 23.0 (CH <sub>2</sub> )	123.9 [[301.5]]	-359.1 (6.9)

Analog zu den Isocyanaten und Isothiocyanaten sollte eine Reaktion mit den erhaltenen Stannolen möglich sein. Wie oben beschrieben kann jedoch die reduzierte Basizität des Stickstoffes und die damit verbundene elektronische Grenzstruktur **Schema 21** andere Reaktionen begünstigen.

Tatsächlich kann für die Reaktion zwischen den Stannolen **15g(H)** bzw. **18g(H)** (siehe **Schema 28**) nur ein Produkt im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (vgl. **Abbildung 44**) ausgemacht werden, dass nicht als ein entsprechender Bicyclus identifiziert wird.

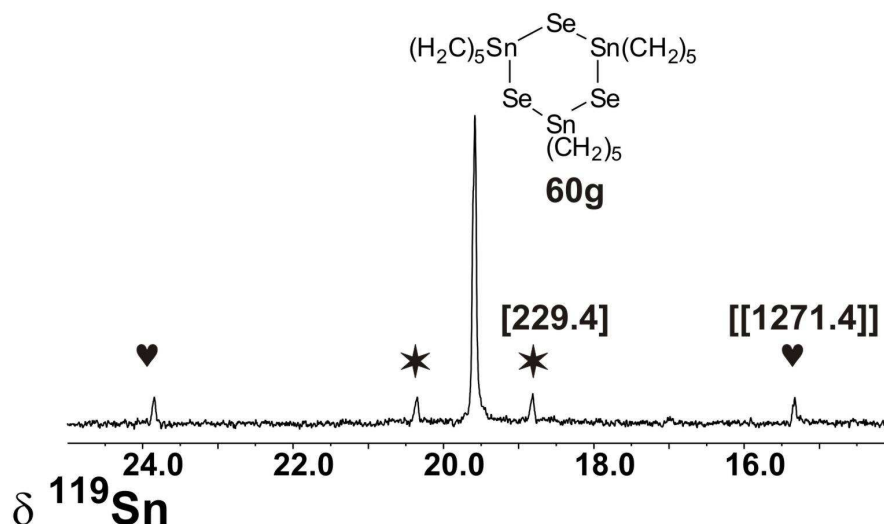


**Schema 28:** Reaktion zwischen den Stannolen **15g(H)** bzw. **18g(H)** mit Cyclohexylisoselenocyanat **41**.

Im Einklang mit der Literatur erhält man eine  $^{77}\text{Se}$ -Resonanz <sup>[189]</sup> ( $\delta\ ^{77}\text{Se} = -349.6$ ) und eine  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz <sup>[189,190]</sup> ( $\delta\ ^{119}\text{Sn} = 19.6$ ), die charakteristische Kopplungen mit angrenzenden  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{119/117}\text{Sn}$ -Kernen [ $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{77}\text{Se}) = 1271.4\text{ Hz}$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{119/117}\text{Sn}) = 229.4\text{ Hz}$ ] aufweist. Diese Signale sind dem 1,3,5,2,4,6-Triselenatristannin-Derivat **60g** (siehe **Abbildung 44**) zuzuordnen.

Solche Selenide (vor allem das 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-Derivat) sind wohlbekannt <sup>[189,191]</sup> und in ihrer Reaktivität <sup>[192]</sup> untersucht worden. Weitere NMR-spektroskopische Daten für **60g** finden sich im Anhang.

Es ist anzumerken, dass sich neben diesem Produkt sonst im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur organische Zersetzungsprodukte nachweisen lassen.



**Abbildung 44:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Inverse-Gated Puls-Sequenz) für das 1,3,5,2,4,6-Triselenatristannin-Derivat **60g** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K. Die Kopplungskonstante  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{119/117}\text{Sn})$  ist mit Sternen markiert und in [ ] in Hz, die Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{77}\text{Se})$  ist mit Herzen markiert und in [[ ]] in Hz.



### 3.6.4 Reaktion von Stannolen mit Imiden und Bis(trimethylstannylacetylen)

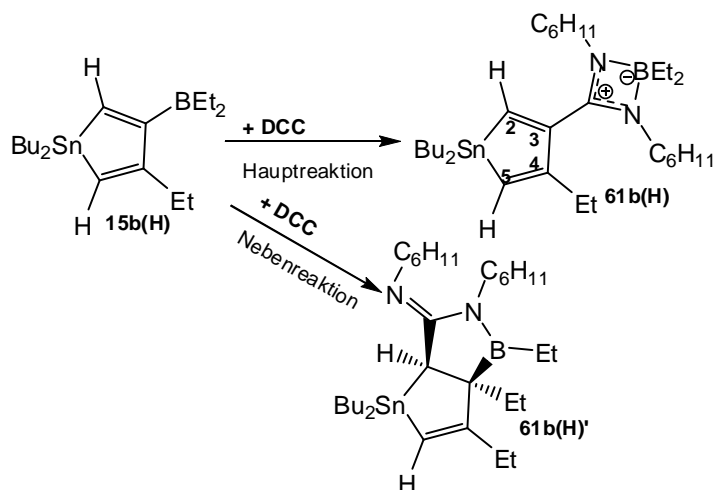
Analog zu den bekannten Reaktionen <sup>[176]</sup> lassen sich Versuche anstellen, Stannole mit Imiden oder Iminen umzusetzen. Die beiden N-Sulfinylimide tert.-Butylsulfinylimid **62(tBu)** und Trimethylsilylsulfinylimid **62(Si)** sind literaturbekannt.<sup>[193]</sup> Jedoch sind teilweise widersprüchliche NMR-Datensätze vorhanden,<sup>[193e]</sup> weswegen in **Tabelle 19** die entsprechenden Daten nochmals aufgeführt werden sollen.

**Tabelle 19:** <sup>29</sup>Si-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der N-Sulfinylimide **62(tBu)** und **62(Si)** in CDCl<sub>3</sub> bei 296 K, Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C) in | | in Hz.

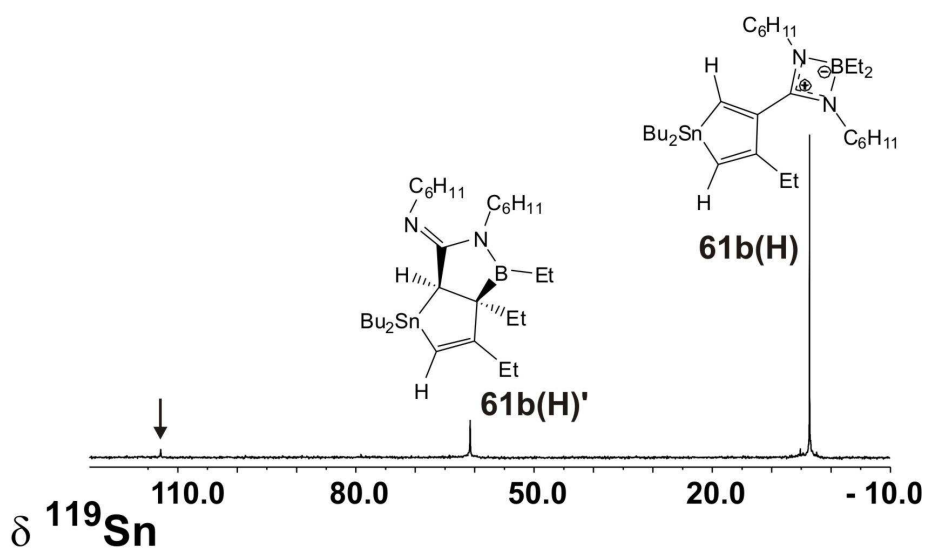
	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^1\text{H}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	CH <sub>3</sub>	C <sub>q</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>62(tBu)</b>	30.5	63.9	1.5	-
<b>62(Si)</b>	0.9	-	0.1	7.4
				57.8

Bringt man nun das Stannol **15b(H)** mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Reaktion (vgl. **Schema 29**), so erhält man das zwitterionische Hauptprodukt **61b(H)** mit dem möglichen Bicyclus **61b(H)'** als Nebenprodukt (ca. 12%), mit einem weiteren bisher nicht identifizierten Nebenprodukt (ca. 1%,  $\delta^{119}\text{Sn}=113$  ppm, siehe **Abbildung 45**). Analog zu den bekannten <sup>[176a]</sup> NMR-Daten handelt es sich bei dem Produkt mit der <sup>119</sup>Sn-Resonanz bei 3.6 ppm um ein Stannol-Derivat. Infolge des Einschubs von DCC in die B-C3-Bindung wirkt sich die <sup>119</sup>Sn-<sup>11</sup>B-Spin-Spin-Kopplung nicht mehr aus, so dass ein scharfes <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal beobachtet wird. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal liegt im erwarteten Bereich für vierbindige Bor-Atome.<sup>[177]</sup>

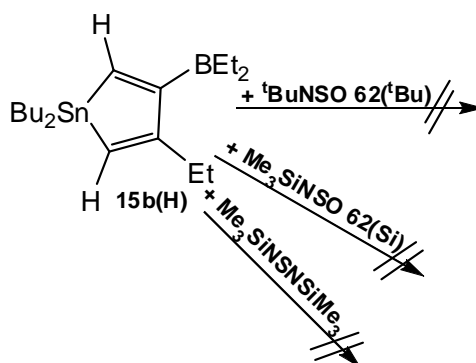
Alle weiteren NMR-spektroskopischen Daten finden sich in **Tabelle 20**, können ebenfalls einem Stannol-Derivat zugeordnet werden und befinden sich im Einklang mit der Literatur.<sup>[176a]</sup> Die beobachteten Werte  $\delta^{119}\text{Sn} = 60.8$  und  $\delta^{11}\text{B} = 53.4$  entsprechen einem Bicyclus-Derivat, das als Nebenprodukt entsteht.



**Schema 29:** Reaktion zwischen Stannol **15b(H)** und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) führt zum Hauptprodukt **61b(H)** und dem Bicyclus **61b(H)'** als Nebenprodukt.



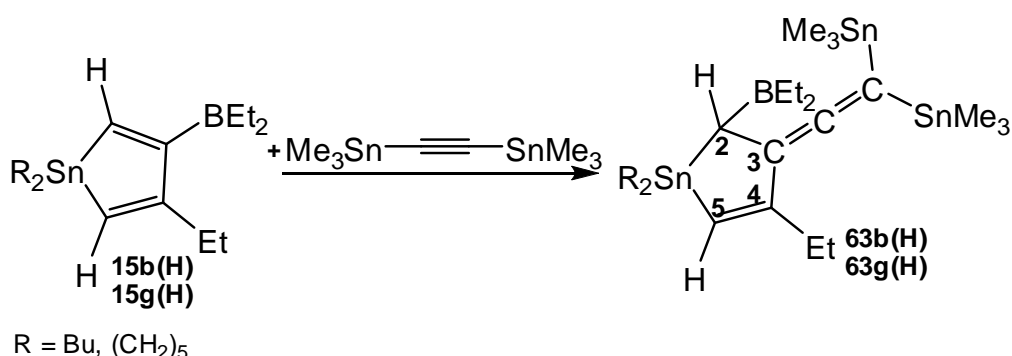
**Abbildung 45:** 149.09 MHz  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) für **61b(H)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K. Als Nebenprodukt entstehen ca. 12% Bicyclus **61b(H)'** und eine bisher unbekannte Spezies (ca. 1%, markiert mit Pfeil).



**Schema 30:** Keine Reaktion zeigen Stannole mit **62(tBu)** und **62(Si)** oder Bistrimethylsilyschwefeldiimid.

Eine Reaktion zwischen dem Stannol **15b(H)** und den Imiden (**Schema 30**) führt zu keinem Produkt, im Gegensatz zu den Reaktionen der *cis*-2-Diethylboryl-1-trimethylstannyl-alkenen.<sup>[176]</sup> Im Falle der N-Sulfinylimide **62(tBu)** und **62(Si)** können diese, wie auch das Stannol nach mehrstündigen Kochen in Hexan quantitativ zurückgewonnen werden. Für Bistrimethylschwefeldiimid kann im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nur Zersetzung festgestellt werden.

Verwendet man anstelle von Imiden oder Isocyanaten (vorangegangenes Kapitel) das Alkin **1a(Sn)** als Reaktand für die Stannole, so lassen sich analog zur Literatur quantitativ Allene bilden (vgl. **Schema 31**).<sup>[194,195]</sup>



**Schema 31:** Reaktion der Stannole **15b(H)** bzw. **15g(H)** mit Bis(trimethylstannyl)acetylen **1a(Sn)** führt analog zur Literatur<sup>[194]</sup> zu Allenen.

Auch ein Überschuß an Bis(trimethylstannyl)acetylen führt zu keinen anderen Produkten. Im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum erfolgt eine Verschiebung zu hohen Frequenzen (72.4 bzw. 32.2 ppm) im Vergleich zum Ausgangs-Stannol, und das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Signal im Bereich von ca. 75 ppm für dreifach koordiniertes Organoboran. Die Größe der Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C) für die Allen-<sup>13</sup>C-Kerne stimmt mit der Literatur überein.<sup>[196]</sup>

Im Gegensatz zu den beschriebenen cyclischen Allenen,<sup>[194]</sup> ist der terminale exycyclische Allenkohlenstoff mit zwei Trimethylstannyl-Gruppen substituiert.

Dies bewirkt für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne eine vergleichsweise starke tieffrequente Verschiebung ( $\delta^{13}\text{C} = 80 \text{ ppm}$ ) für das  $=\text{C}=\text{Kohlenstoffatom}$  (vgl. **Tabelle 20**). Der  $^{13}\text{C5}$ -Kern erfährt eine Verschiebung zu hohen Frequenzen ( $\delta^{13}\text{C} = 115.9$  bzw.  $117.0 \text{ ppm}$ ).

Durch das stereogene Zentrum am C2-Atom sind die Gruppen am Ring-Sn wie auch die  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen chemisch nicht äquivalent, wodurch hier die doppelte Anzahl an Signale erwartet und auch beobachtet wird. Ebenso entsprechen alle weiteren NMR-spektroskopischen Daten den Erwartungen und reihen sich in die der analogen Allene ein.

**Tabelle 20:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Daten für **61b(H)**, **63b(H)** und **63g(H)** in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[a]</sup> bei 296 K, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  sind in Hz in [ ], Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  sind in Hz in ( ).

	$\delta^{13}\text{C}$							$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
	$\text{R}_2\text{Sn}$	C2	C3	C4	C5	$\text{BEt}_2$	Et		
<b>61b(H)</b> [a,b]	13.5 [358.9], 26.7 [51.5], 29.3 [24.6] 11.6	137.1 [343.7]	158.8 [42.1]	150.2 [59.6]	122.8 [410.3]	14.1 br, 13.9 br, 10.0, 10.3	27.5, 12.6	3.6 (4.2)	11.6 (1820)
<b>63b(H)</b> [a,c]	13.8 [329.7]/ 12.2 [326.2], 26.9 [56.4]/ 27.1 [57.7], 29.0 [20.9]/ 29.2 [20.6] 13.7/13.6	42.7 br [47.0] [20.8]	95.3 [66.9] [16.7]	165.3 [40.1] [34.3]	117.0 [406.5] [26.0]	16.6 br, 9.2	36.6 [118.1], [141.2], 9.1	72.4, 1.9, -13.5	76.8 (2140)
<b>63g(H)</b> [a,d]	12.8 [322.1]/ 14.8 [325.0], 28.2[30.3]/ 28.3 [30.3, 31.6 [56.1]	43.5 br [44.6] [20.3]	94.8 [66.1] [16.8]	165.5 [44.5] [33.7]	115.9 [422.6] [25.8]	16.4 br, 9.2	30.3 [113.1] [139.8], 8.9	32.2, 2.5, -12.2	73.2 (2070)

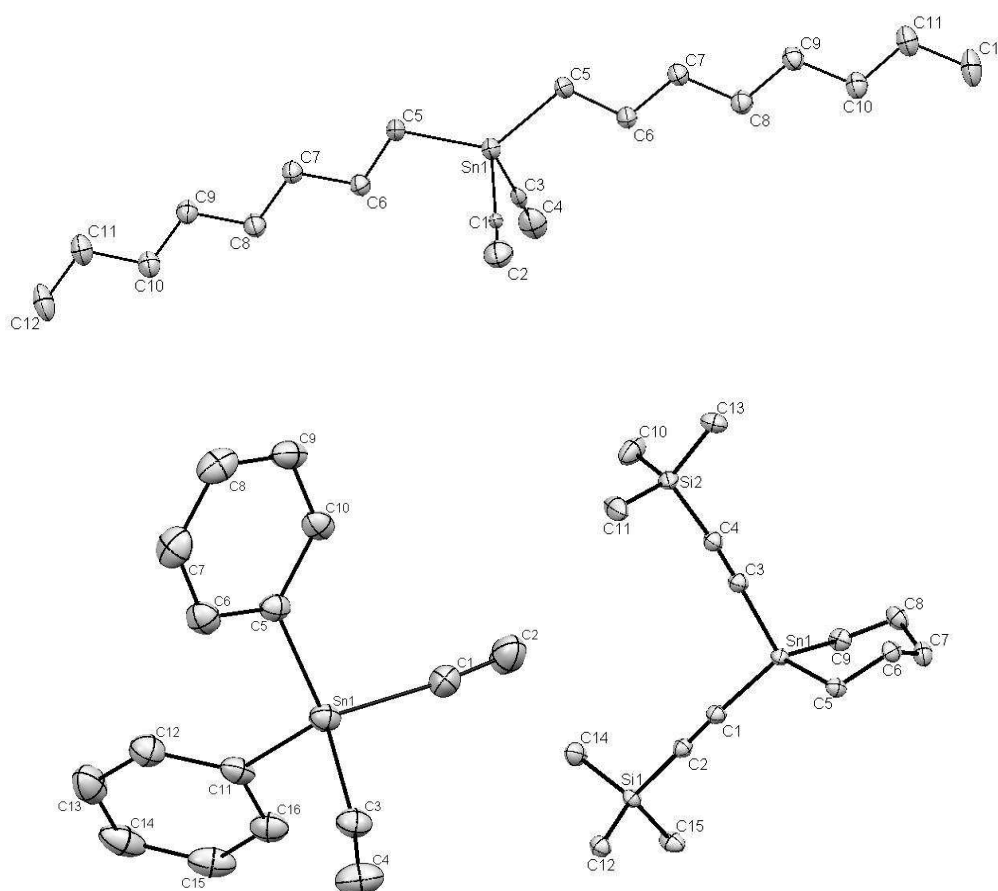
[b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ), 53.9 ( $\text{CH-N}$ ), 164.7 [67.3] ( $\text{C}(\text{NCyHex})_2\text{B}$ );  $\delta^{119}\text{Sn}$  für **61b(H)**'=60.8;  $\delta^{11}\text{B}$  für **61b(H)**'=53.4; [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -7.6 [334.9] ( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ), -7.4 [335.0] ( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ), 80.0 [286.0] [257.5] ( $=\text{CSn}_2$ ), 206.6 [51.9] [46.8] [34.1] ( $=\text{C}=\text{}$ ); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -7.5 [335.0] ( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ), -7.3 [337.8] ( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ), 80.0 [280.8] [253.7] ( $=\text{CSn}_2$ ), 206.0 [54.5] [45.1] [34.1] ( $=\text{C}=\text{}$ ).

## 4. Zusammenfassung

Diese Dissertation berichtet über die Synthese neuer Mono- und Dialkynylstannane. Diese wurden mit gängigen Methoden (NMR, IR, MS, teils Röntgenstrukturanalyse) charakterisiert und ihre Anwendung in 1,1-Organoborierungsreaktionen wurde gezeigt.

Die Alkynylstannane können in guten bis sehr guten Ausbeuten (teilweise quantitativ) erhalten werden. Nur in wenigen Fällen war eine Reinigung mittels fraktionierter Destillation nötig. Einige Dialkynylstannane (**2f(H)** und **2f(Si)**) fallen als Mischung mit ihren Oligomeren an (ca. 15%). Jedoch können auch diese Mischungen für Organoborierungsreaktionen herangezogen werden.

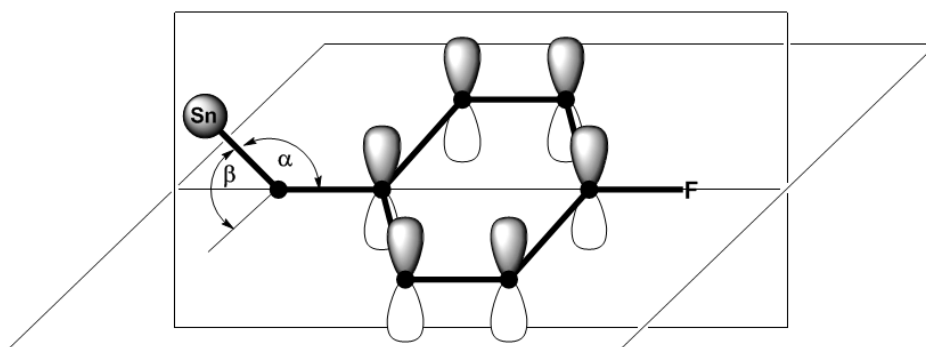
Drei der Dialkynylstannane (vgl. **Abbildung 46**) konnten kristallisiert und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Bei zwei dieser Strukturen handelt es sich um Diethynylstannane, von denen bisher kein Beispiel literaturbekannt ist.



**Abbildung 46:** Molekülstrukturen für **2c(H)** (oben), **2d(H)** (unten links) und **2g(Si)** (unten rechts).

Bei der Charakterisierung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte der bisherige Datensatz für Alkynylstannane (chemische Verschiebung, Kopplungskonstanten und isotopeinduzierte chemische Verschiebung) beträchtlich erweitert werden.

Als ein besonders bemerkenswerter Effekt ist die beobachtete große Kopplungskonstante  ${}^6J({}^{119}\text{Sn}, {}^{19}\text{F})=30\text{-}35\text{ Hz}$  zu nennen, die in allen Alkynylstannanen beobachtet wurde, die *para*-Fluor-Benzylgruppen tragen. Dies weist auf eine Hyperkonjugation des Zinn-Atoms mit dem aromatischen Rest hin, die vom Dieder-Winkel  $\beta$  abhängt (vgl. **Abbildung 47**).



**Abbildung 47:** Geometrie des  $\text{Sn-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$ -Fragments.

Bei der Reaktion der Dialkynylstannane mit Triorganoborane konnten verschiedene Reaktivitäten und Produktverteilungen beobachtet werden. In allen Fällen für Dialkynylstannane, die mit Trimethylsilyl-Gruppen substituiert sind  $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2]$ , liefert die Organoborierung 2,5-trimethylsilylsubstituierte Stannole, unabhängig vom Triorganoborane. Für Trialkylborane konnten Intermediate [Alkynyl(alkenyl)stannane] beobachtet werden, die innerhalb weniger Tage zu den entsprechenden Silolen abreagieren. Für  $\text{BPh}_3$  **8** konnten diese Zwischenstufen nicht beobachtet werden.

Diethynylstannane reagierten mit allen Trialkylboranen selektiv zu 2,5-unsubstituierten Stannolen. In der Reaktion mit 9-Et-9-BBN **4** konnte nur die Erweiterung der Borabicyclo[3.3.1]nonan-Einheit beobachtet werden und die Ethyl-Gruppe verbleibt am Bor-Atom. Im Gegensatz dazu führt die entsprechende Reaktion mit  $\text{BPh}_3$  **8** zu einer Mischung aus Stannolen und 1,4-Stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienen neben weiteren bisher noch unbekannten Nebenprodukten.

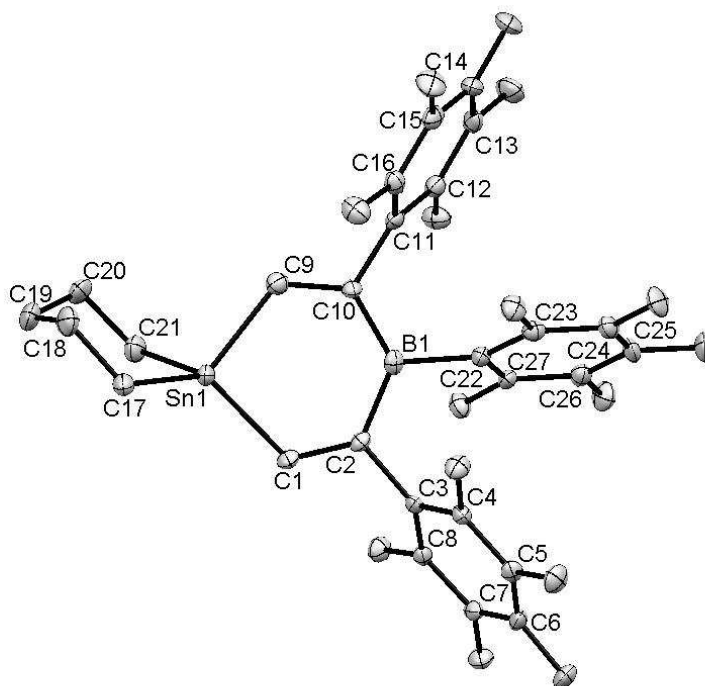
Die Umsetzung der anderen Dialkynylstannane mit Trialkylboranen liefert Gemische aus Stannolen und 1,4-Stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienen. Der relative Anteil der 6-Ringe steigt mit dem sterischen Anspruch der Reste am Zinn und am Bor.

Wird  $\text{BPh}_3$  **8** verwendet, konnten reine 6-Ringe erhalten werden.

Eine Erhöhung der Lewis-Acidität der Triorganoborane kann durch die Verwendung von Tris(pentafluorophenyl-)boran,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **9** erreicht werden. In der Tat führte dies zu einigen interessanten Beobachtungen.

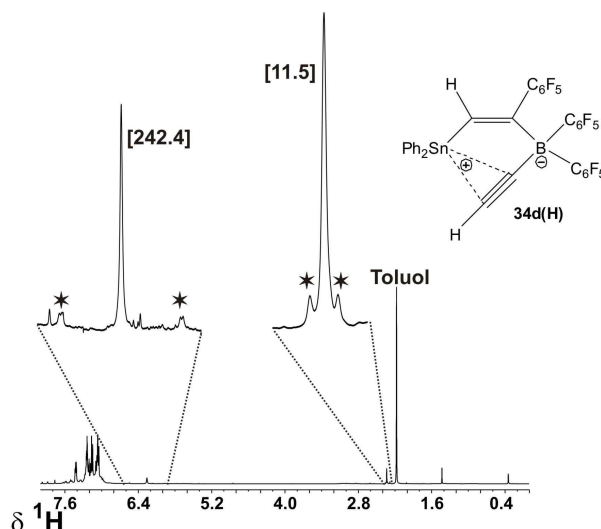
Stannole waren die Endprodukte in der Reaktion zwischen  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **9**. Diese waren, im Gegensatz zu ihren Silol-Analoga, beständig gegen Photoisomerisation.

In allen anderen Fällen reagieren Dialkynylstanne mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **9** unter der quantitativen Bildung von 1,4-Stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienen. Im Falle von **35g(H)** konnte die Molekülstruktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse gelöst werden (vgl. **Abbildung 48**).



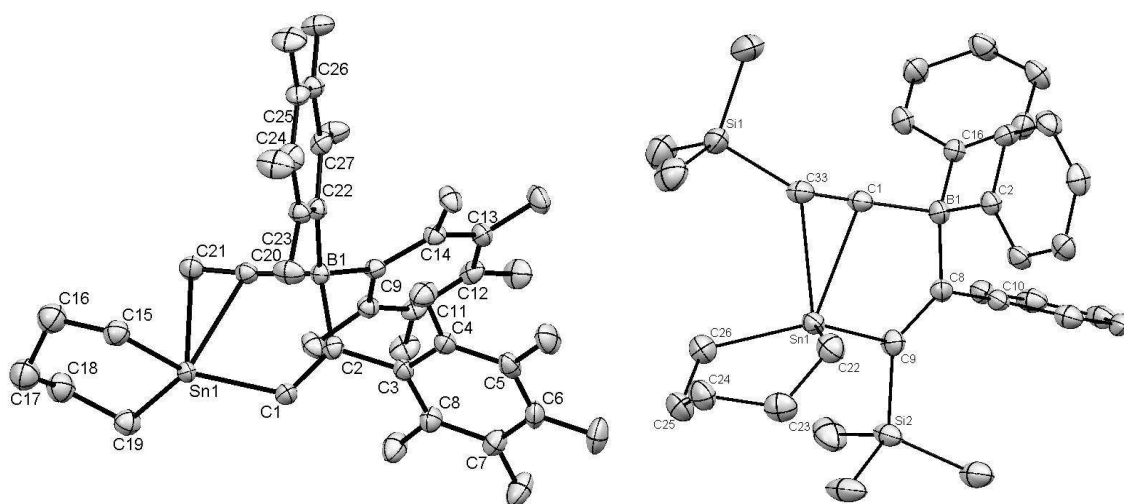
**Abbildung 48:** Molekülstruktur von **35g(H)**.

Die Lewis-acide Natur von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **9** half dabei die postulierten zwitterionischen Intermediate mit Hilfe spektroskopischer Methoden zu charakterisieren (vgl. **Abbildung 49**) und in zwei Beispielen konnten die Molekülstrukturen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.



**Abbildung 49:** 399.81 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das Intermediat **34d(H)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  sind mit Sternen markiert und in Hz in [ ].

Zum ersten Mal konnten mit **34g(H)** und **36g(Si)** ein solider struktureller Beweis für solche Intermediate mit H- (vgl. **Abbildung 50** links) oder  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe (vgl. **Abbildung 50** rechts) am Alkin erbracht werden

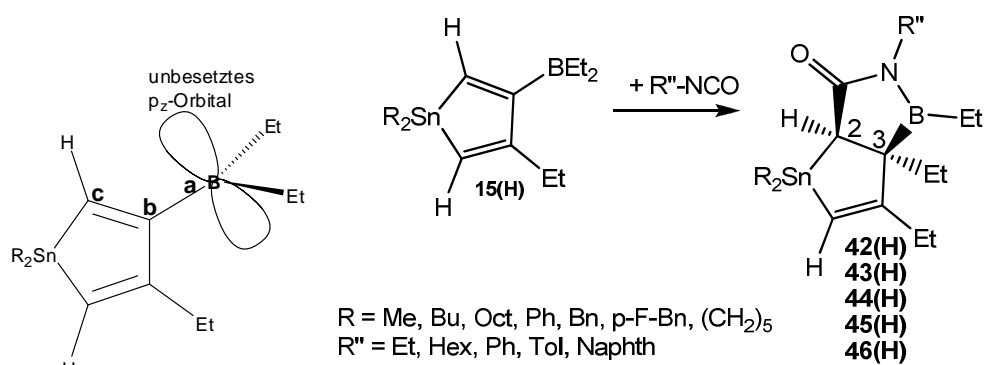


**Abbildung 50:** Molekülstrukturen für die zwitterionischen Intermediate **34g(H)** (links) und **36g(Si)** (rechts).

Die Absättigung des stark Lewis-aciden Bor-Atoms mit vier Substituenten erklärt die langsame Umlagerung in die Endprodukte. Diese benötigte für Alkyl- oder Trimethylsilylsubstituierte Intermediate bis zu zwölf Tage bei RT.

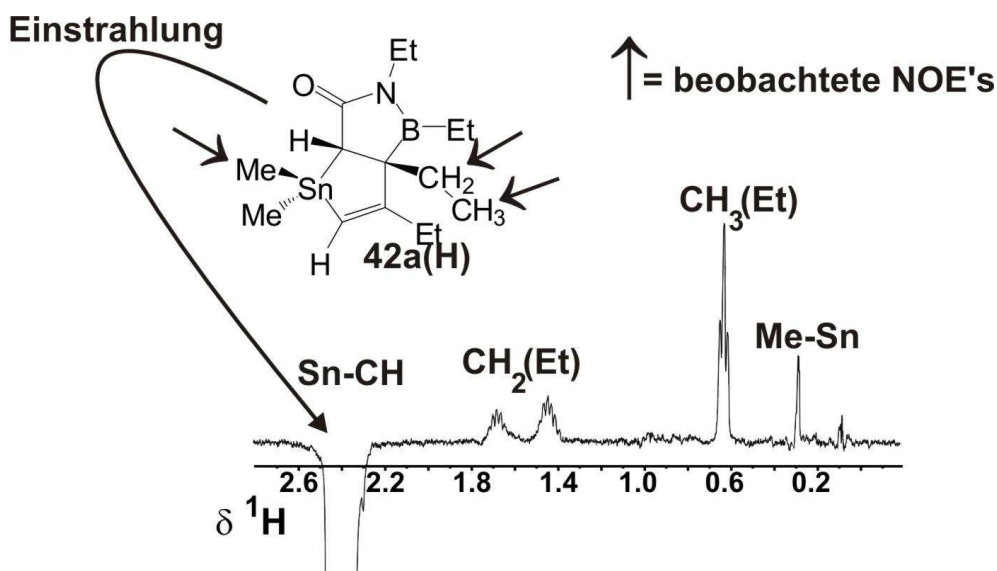


Betrachtet man die Stannole als 1,3-Dipole (vgl. **Abbildung 51** links) kann man sich Additionsreaktionen mit Dipolarophilen vorstellen. Tatsächlich zeigten die Stannole eine Reaktivität mit Isocyanaten und einigen Isothiocyanaten. Diese Produkte konnten als neue bicyclische Verbindungen charakterisiert werden (vgl **Abbildung 51** rechts).



**Abbildung 51:** 2,5-unsubstituierte, 3-borylsubstituierte Stannolen als 1,3-Dipole (links), Reaktionsschema für die Reaktion von Isocyanaten mit Stannolen (rechts).

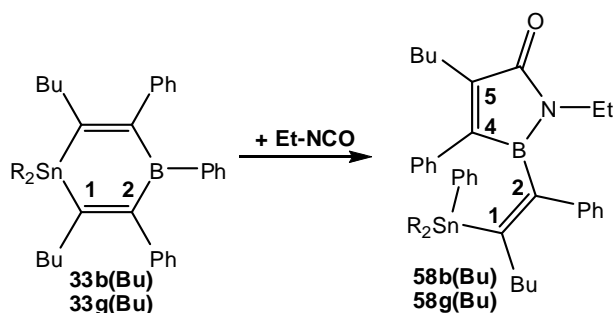
Die vorgeschlagenen Konfiguration (H am C2 in *cis*-Position relativ zu Et am C3) konnte mittels 1D  $^1H$ - $^1H$ -NOE-Differenz-NMR-Spektroskopie bestätigt werden (vgl **Abbildung 52**). Zwei stereogene Zentren werden hierbei in einer Reaktion erzeugt.



**Abbildung 52:** 399.81 MHz  $^1H$ - $^1H$ -NOE-Differenz-NMR-Spektrum für den Bicyclus **42a(H)** in  $CDCl_3$  bei 296 K.

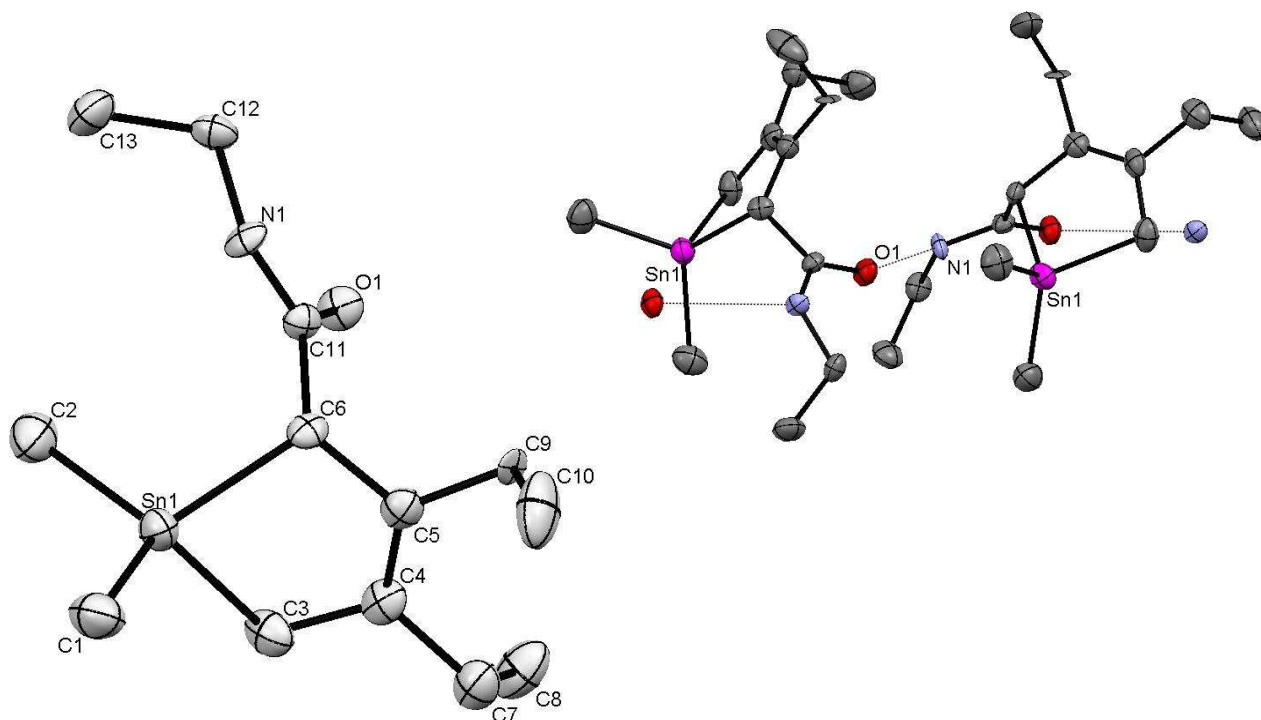
Für den Fall, dass die Stannole thermisch belastbar sind (z.B. R am Zinn  $\neq$  Me, Ph) konnten sogar Mischungen aus Stannolen und 1,4-Stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienen quantitativ in die neuen bicyclischen Verbindungen überführt werden.

Allerdings ergibt die Umsetzung von 1,4-Stannabora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-dienen mit Ethylisocyanat keine bicyclischen Verbindungen. Statt dessen werden neue Alkenylstannane gebildet (vgl. **Schema 32**).



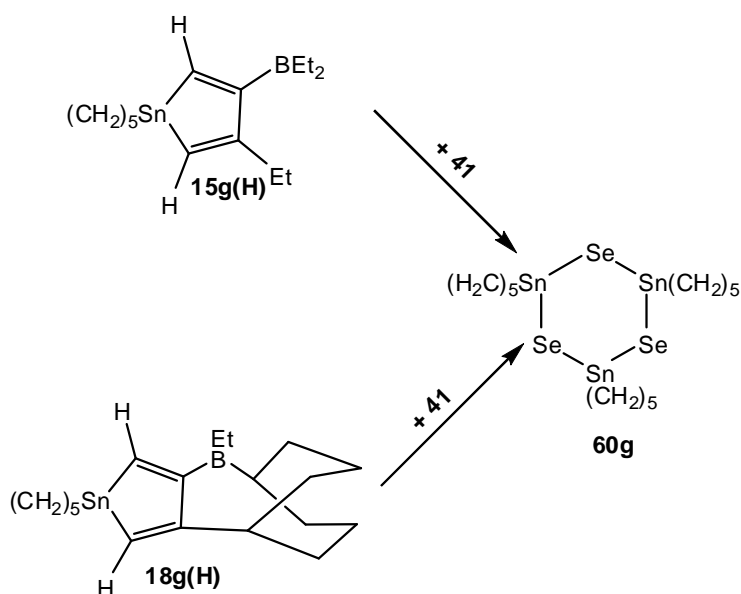
**Schema 32:** Reaktionsfolge der 1,4-Stannabora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-diene **33b(Bu)** und **33g(Bu)** mit Ethylisocyanat.

Ringöffnende Alkoholyse (durch Entfernen von Di(alkoxy)ethylboran) der Bicyclen ergab neue Stannolene. Von diesen konnte **56a(H)** im Festkörper mittels Röntgenkristallographie untersucht werden. Beide Enantiomere sind im Kristallgitter vorhanden und kristallisieren in einer kettenartigen Struktur, in der sie sich abwechseln (vgl. **Abbildung 53**)



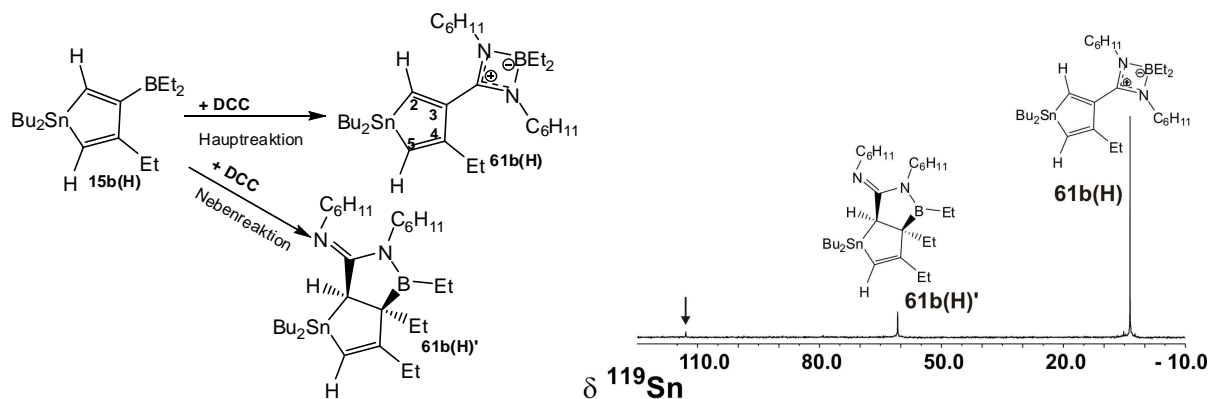
**Abbildung 53:** Molekülstruktur von **56a(H)** (links) und Ausschnitt aus der kettenartigen Struktur (rechts).

Die Untersuchung der Reaktivität der Stannole bezüglich Isoselenocyanaten ergab ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu Isocyanaten und Isothiocyanaten. Als einziges Produkt konnte das 1,3,5,2,4,6-Triselenatristannin-Derivat **60g** (vgl. **Schema 33**) identifiziert werden (charakteristische NMR-Daten!).



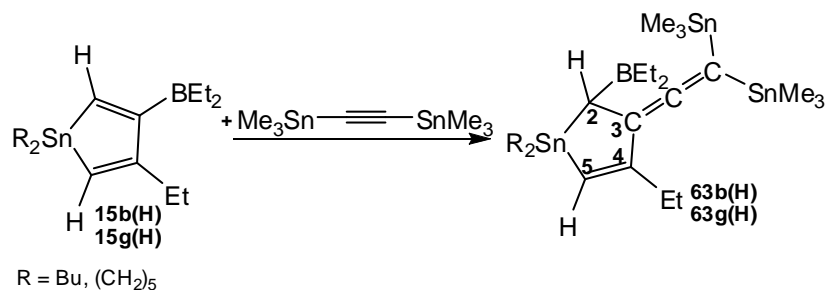
**Schema 33:** Reaktion zwischen den Stannolen **15g(H)** bzw. **18g(H)** mit Cyclohexylisoselenocyanat **41** führt zum 1,3,5,2,4,6-Triselenatristannin-Derivat **60g**.

Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) reagiert mit Stannolen vor allem unter Spaltung der B-C3-Bindung (vgl. **Abbildung 54** links). Die bicyclische Verbindung entsteht nur in geringem Maße (vgl. **Abbildung 54** rechts).



**Abbildung 54:** Reaktionsschema für die Reaktion eines Stannols mit DCC (links),  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulsfolge basierend auf  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  in  $\text{CDCl}_3$  bei 296K (rechts, ein unbekanntes Nebenprodukt ist mit Pfeil markiert).

Allene wie sie in **Schema 34** gezeigt sind, konnten durch die Reaktion von Stannolen mit Bistrimethylstannylacetylen **1a(Sn)** erhalten werden.



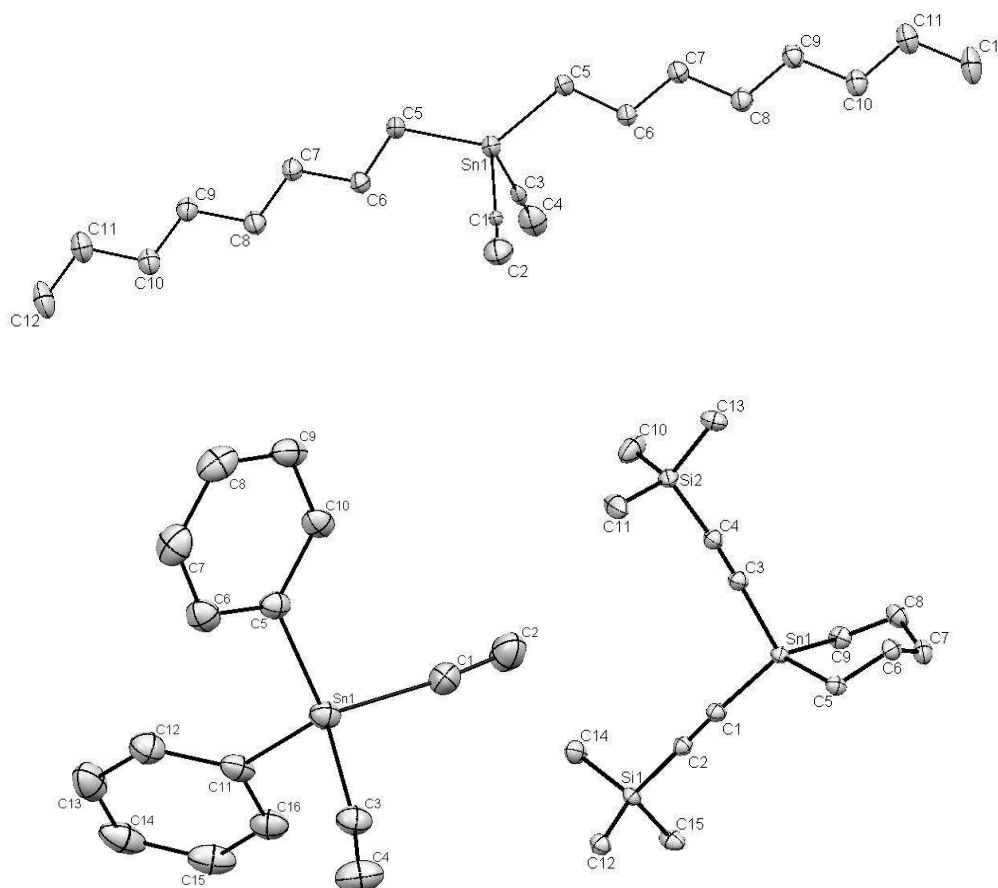
**Schema 34:** Reaktion von Stannolen mit **1a(Sn)**.

## 5. Summary

This dissertation reports the synthesis of new mono and dialkynylstannanes, characterized applying well-established methods (NMR, IR, MS, X-ray), and their use in 1,1-organoboration reactions was demonstrated.

The alkynylstannanes can be obtained in good or excellent yields (some of them quantitatively). Only in few cases purification by fractional distillation proved necessary. Some dialkynylstannanes (**2f(H)** and **2f(Si)**) were obtained along with their oligomers (ca. 15%). Nevertheless, these mixtures could be used for organoboration reactions.

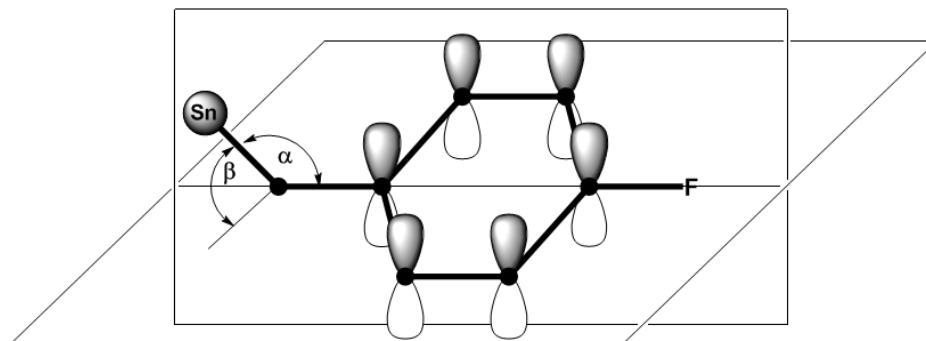
Three of the dialkynylstannanes (see **Figure 52**) could be crystallized and characterized by X-ray structural analysis. Two of these structures concern diethynylstannanes, of which no example is known in the literature.



**Figure 52:** Molecular structures of **2c(H)** (above), **2d(H)** (below left side) und **2g(Si)** (below, right side).

During the characterization via NMR spectroscopy the known data set for alkynylstannanes (chemical shift, coupling constantes and isotope induced chemical shift) could be considerably expanded. As one example of noteworthy effects, a large

coupling constant  ${}^6J({}^{119}\text{Sn}, {}^{19}\text{F}) = 30\text{--}35\text{ Hz}$  was observed for all alkynylstannanes bearing *para*-fluoro-benzyl groups. This indicates hyperconjugation of the tin atom with the aromatic ring, depending on the dihedral angle  $\beta$  (see **Figure 53**).



**Figure 53:** Geometry of the  $\text{Sn-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$  fragment.

In the reactions of dialkynylstannanes with triorganoboranes, different reactivities and product distributions could be observed. In all cases of dialkynylstannanes substituted with trimethylsilyl groups  $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2]$  the organoboration afforded 2,5 trimethylsilyl substituted stannoles, independent of the triorganoborane. Using trialkylboranes, intermediates [alkynyl(alkenyl)stannanes] could be frequently observed which rearrange within several days into the respective stannoles. For  $\text{BPh}_3$  **8** this intermediates could not be observed.

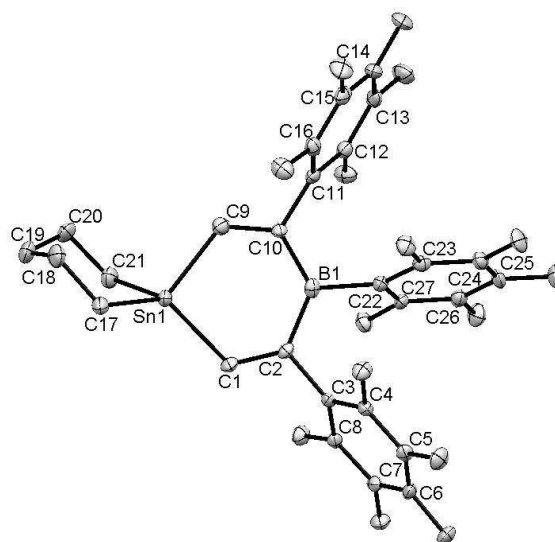
Diethynylstannanes reacted with all trialkylboranes selectively to give the 2,5 unsubstituted stannoles. In the reaction with 9-Et-9-BBN **4**, only the enlargement of the borabicyclo[3.3.1]nonan unit could be observed, and the ethyl group remains at the boron atom. In contrast, the analogous reaction with  $\text{BPh}_3$  **8** leads to a mixture of stannoles and 1,4-stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienes along with other unidentified side products.

The reactions of other dialkynylstannanes with trialkylboranes affords mixtures of stannoles and 1,4-stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienes. The relative amount of the six membered rings rises with sterical demanding organic rests at the tin and the boron atom. Using  $\text{BPh}_3$  **8**, pure six membered rings were obtained.

Increasing the Lewis-acidity of the triorganoborane can be achieved by using tris(pentafluorophenyl-)boran,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **9**. Indeed, this has led to some interesting observations.

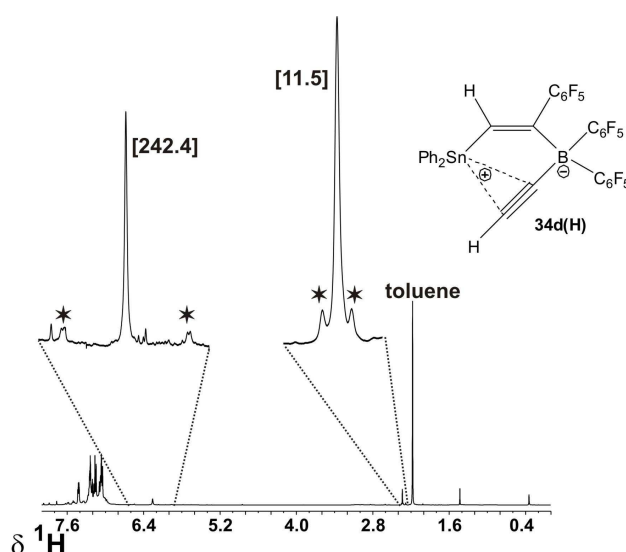
Stannoles were the final products of the reactions of  $R_2Sn(C\equiv C-SiMe_3)_2$  with  $B(C_6F_5)_3$  **9**. These were found to be resistant towards photoisomerization, in contrast to their silole-analogues.

In all other cases, dialkynylstannanes react with  $B(C_6F_5)_3$  **9** to give quantitatively 1,4-stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienes. In the case of **35g(H)**, the molecular structure was determined by X-ray diffraction (see **Figure 54**).



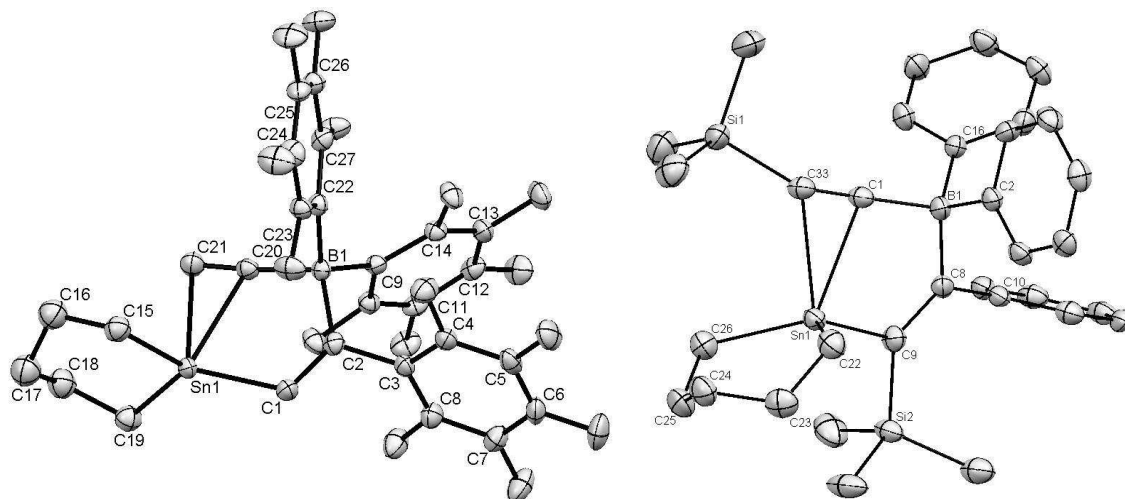
**Figure 54:** Molecular structure of **35g(H)**.

The Lewis-acidic nature of  $B(C_6F_5)_3$  **9** helped to analyse the postulated zwitterionic intermediates via spectroscopic methods (see **Figure 55**), and in two cases their molecular structures could be determined by X-ray diffraction.



**Figure 55:** 399.81 MHz  $^1H$  NMR spectrum for **34d(H)** in  $C_6D_6$  at 296 K. Coupling constants  $^nJ(^{119}Sn, ^{13}C)$  are marked with asterisks and are given in Hz in [ ].

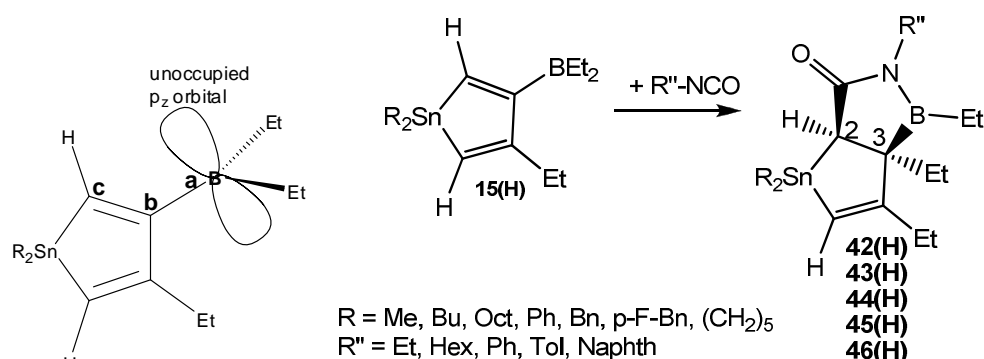
For the first time there is firm structural evidence for such intermediates with **34g(H)** und **36g(Si)**, bearing a hydrogen (**Figure 56** left side) or a Me<sub>3</sub>Si group (**Figure 56** right side), respectively, at the alkynyl carbon atom.



**Figure 56:** Molecular structures of **34g(H)** (left side) and **36g(Si)** (right side).

The coordination of the strongly Lewis-acidic boron atom with four substituents explains the slow rearrangement into the final products. This took for the alkyl or trimethylsilyl substituted intermediates up to twelve days at room temperature.

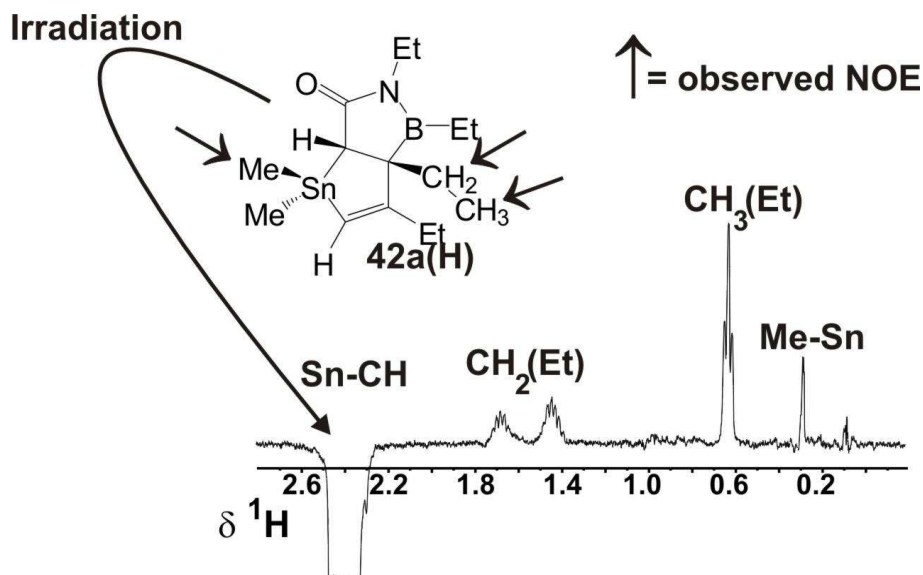
Looking at the stannoles as 1,3-dipoles (**Figure 57** left side), one can envisage addition reactions with dipolarophiles. Indeed, the stannoles showed reactivity towards isocyanates and some isothiocyanates. The products were characterized as new bicyclic compounds (**Figure 57** right side).



**Figure 57:** 3-boryl substituted stannoles as 1,3-dipoles (left side), scheme for the reaction of isocyanates with stannoles (right side).



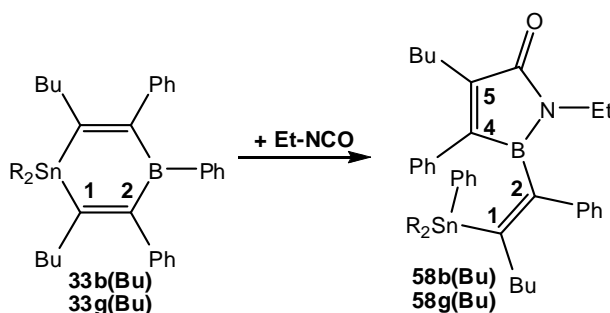
The proposed configuration (H at C2 in *cis* position relative to Et at C3) was confirmed by 1D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOE difference NMR-spectroscopy (see **Figure 58**). Two stereogenic centres are created in one reaction.



**Figure 58:** 399.81 MHz  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  NOE difference NMR spectrum of **42a(H)** in  $\text{CDCl}_3$  at 296 K.

If the stannoles were thermally robust (e. g. R at tin  $\neq$  Me, Ph), it proved possible even to convert mixtures of stannoles with 1,4-stanna-bora-cyclohexa-2,5-dienes quantitatively into the new bicyclic compounds.

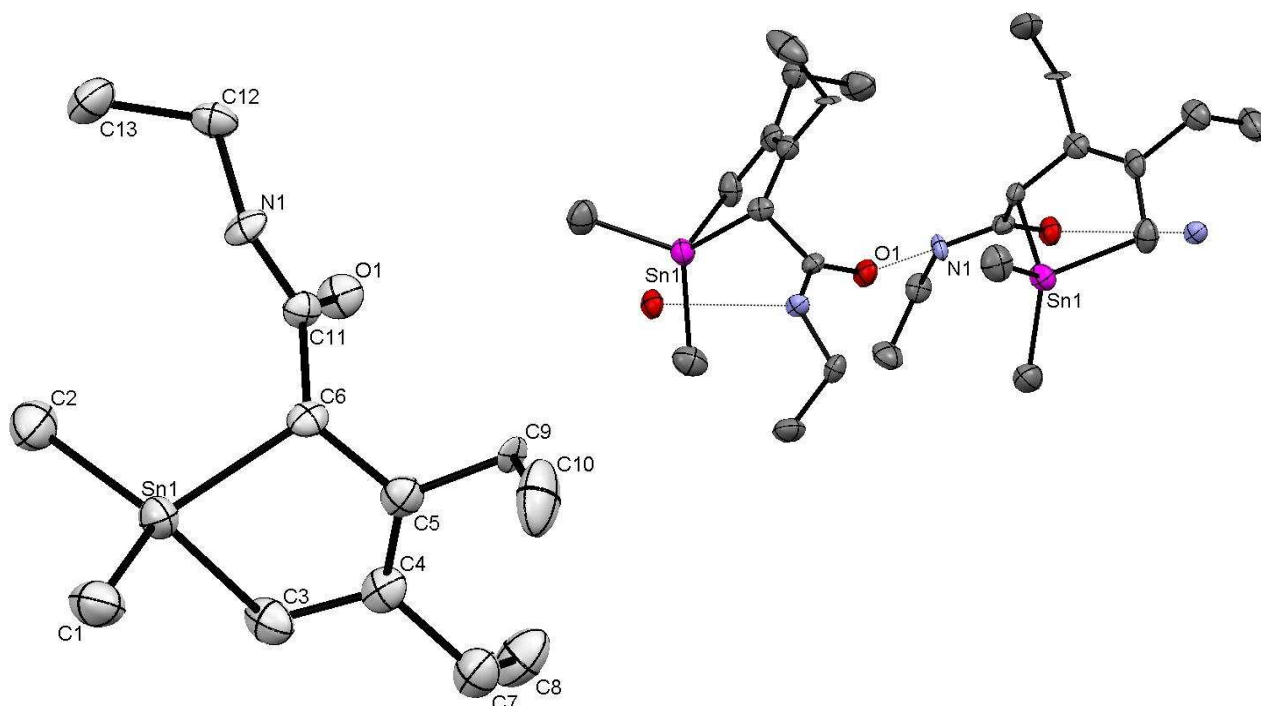
However, the reactions of 1,4-stanna-bora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-dienes with ethylisocyanate did not give bicyclic compounds. Instead, new alkenylstannanes were formed (**Scheme 35**).



**Scheme 35:** Reaction of the 1,4-stannabora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-dienes **33b(Bu)** and **33g(Bu)** with ethylisocyanate.

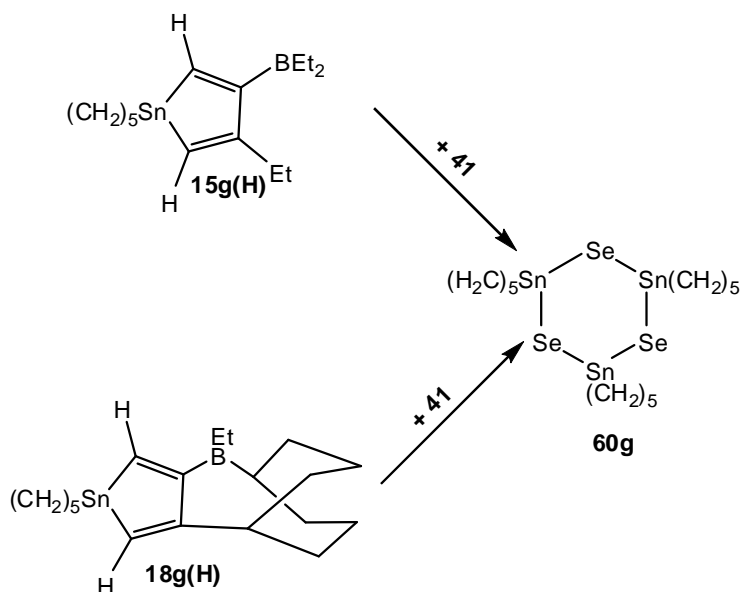
Ring-opening alcoholysis (removing of di(alkoxy)ethylborane) of the bicyclic compounds led to new stannolenes. Thus, (**56a(H)**) was studied in the solid state by

X-ray diffraction. Both enantiomers are present in the crystall lattice, in alternating positions in a chain like structure (see **Figure 59**).



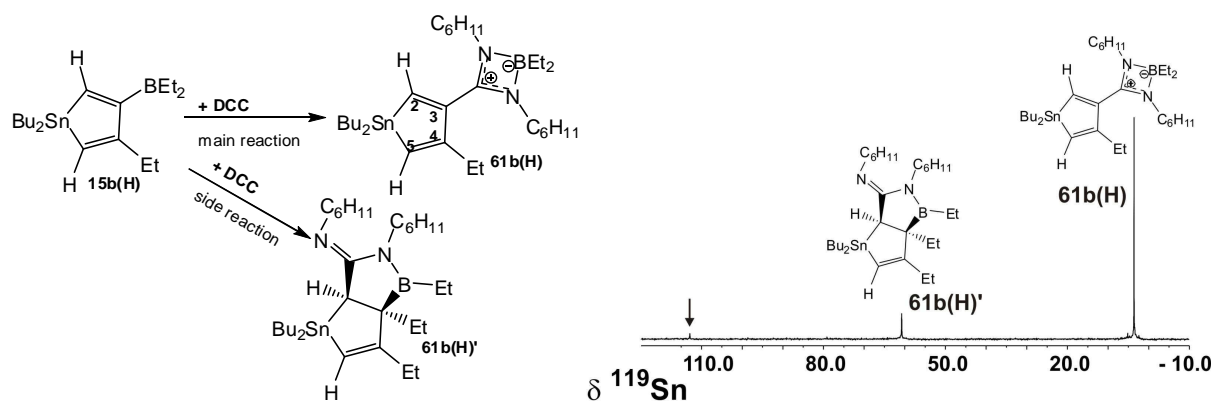
**Figure 59:** Molecular structure of **56a(H)** (left side) and part of the chain like structure (right side).

The study of the reactivity of the stannoles towards isoselenocyanates has revealed a different behaviour, when compared with isocyanates or isothiocyanates (**Scheme 36**). The only product identified is the 1,3,5,2,4,6-triselenatriscinnin derivative **60g** (characteristic NMR data!).



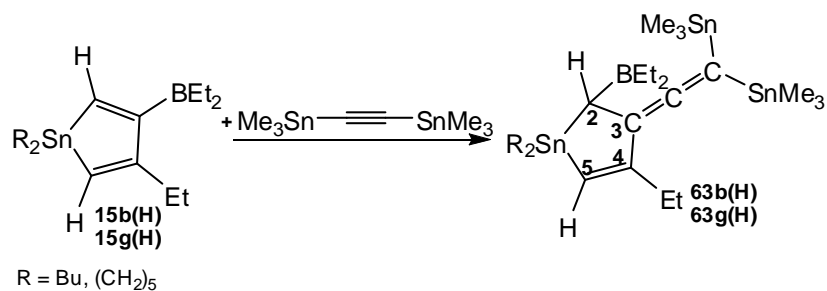
**Scheme 36:** Reaction of the stannoles **15g(H)** or **18g(H)** with cyclohexylisoselenocyanate **41** give the 1,3,5,2,4,6-triselenatriscinnin derivative **60g**.

Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was found to react with stannoles mainly by cleavage of the B-C3 bond (**Figure 60** left side). The bicyclic compound (**Figure 60** right side) was formed only in low yield.



**Figure 60:** Reaction scheme of the reaction between a stannole and DCC (left side),  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (refocussed INEPT puls sequence based on  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ ) in  $\text{CDCl}_3$  at 296K (right side, one unknown side product is marked with arrow).

Allenes as shown in **Scheme 37** were obtained via the reaction of stannoles with bis(trimethylstannyl)ethyne **1a(Sn)**.



**Scheme 37:** Reaction between stannoles and **1a(Sn)**.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitsmethoden und Lösungsmittel

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden routinemäßig unter Argon als Schutzgas durchgeführt, das über BTS-Katalysator von Sauerstoffspuren befreit und über Molekularsieb getrocknet worden war. Die Lösungsmittel wurden zunächst getrocknet (Pentan und Toluol über Na/K-Legierung; Dioxan, Hexan und Tetrahydrofuran über Na; Methylenchlorid über  $P_2O_5$ ) und dann im Argonstrom destilliert. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

### 6.2 Ausgangssubstanzen

Soweit Ausgangsstoffe kommerziell erhältlich waren, wurden diese ohne vorherige Reinigung und Charakterisierung eingesetzt.

Im Handel waren erhältlich

Acros Organics	1-Hexin, 1,5-Dibrompentan, Benzylchlorid, para-Fluorobenzylchlorid, Hexylisocyanat, para-Toluylisocyanat, Phenylisocyanat, Trimethylsilylethin, 1-Naphthylisocyanat
Sigma-Aldrich	$n$ BuLi (1.6 M in Hexan), Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF), Tributylzinnchlorid, Di-butylzinndichlorid, Ethylisocyanat, Diphenylzinn-dichlorid, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), Bistrimethylsilylschwefeldiimid, 3,3-Dimethylbutin (tert.-Butylacetylen), Cyclohexylisocyanid, Pentylisocyanid
Alfa Aesar	1,7-Octadiin, 1-Octin, Methylisothiocyanat, Dioctylzinndichlorid
BASF	1-Ethynyl-cyclohexanamin
Eurisotop	deuterierte Lösungsmittel
Fluka	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, KOH
Hoechst	1H-Perfluorooctin
Merck	Dimethylzinnchlorid, Zinnpulver (Korngröße <71 $\mu$ m)
Witco	Triethylboran

Die Alkohole Methanol (Fluka), Isopropanol (Fluka), Butanol (Fluka), Ethylenglycol (Sigma-Aldrich), Benzylalkohol (Sigma-Aldrich), 2-Aminoethanol (Sigma-Aldrich) wurde vor Gebrauch über Molekularsieb statisch getrocknet und aufbewahrt.

Die Borane **D**, **4**, **5**, **6**, **7** und **8** wurden von Prof. Dr. Roland Köster (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr) zur Verfügung gestellt.

Das Boran **9** wurde von Prof. Dr. Gerhard Erker und Dr. Gerald Kehr (Westfälischen Wilhelms-Universität Münster) zur Verfügung gestellt.

Tert-Butylsulfinylimin **62**(<sup>t</sup>Bu) und (Trimethylsilyl)sulfinylimin **62**(Si) wurden dankenswerter Weise von Prof. Dr. Max Herberhold (Universität Bayreuth) zur Verfügung gestellt.

In Anlehnung an Literaturvorschriften wurden erhalten:

Bistrimethylstannylacetylen **1a**(Sn),<sup>[112,113,114]</sup> Ethynylferrocen,<sup>[196]</sup> Ferrocenylethynyl-(trimethyl)stannan **1a**(Fc),<sup>[62]</sup> Trimethyl(propin-1-yl)stannan **1a**(Me),<sup>[112]</sup> Ethynyl-trimethyl-stannan **1a**(H) (als Hexan-Lösung),<sup>[112,113]</sup> Diethynyldimethylstannan **2a**(H),<sup>[58a,115]</sup> 1,1-Dibromo-1-stannacyclohexan **C**,<sup>[73b]</sup> 1,1-Diethynyl-1-stannacyclohexan **1g**(H),<sup>[76]</sup> Dimethylbis(trimethylsilylethynyl)stannan **2a**(Si),<sup>[116,117]</sup> Diethynyldi-tert-butyl-stannan **2h**(H),<sup>[114,115,197]</sup> Dibenzylzinndichlorid **A**,<sup>[73a]</sup> Di(para-fluorobenzyl)zinndichlorid **B**,<sup>[73a]</sup> Pentylisoselenocyanat **40**,<sup>[187]</sup> Cyclohexylisoselenocyanat **41**,<sup>[187]</sup> Trimethylzinnchlorid.<sup>[198]</sup>

## 6.3 Instrumentelle Analytik

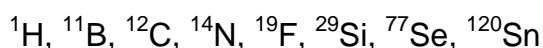
### 6.3.1 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrometer gemessen, das mit einer ATR-Einheit ausgerüstet ist.

### 6.3.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 8500 mit Elektronenstoß-Ionisation (EI-MS), Ionisierungsenergie 70eV, aufgenommen. Die Proben wurden als Feststoffe über ein Direkteinlaß-System oder als Lösung der Messung zugeführt.

Für die Berechnung der relativen Molekül- und Fragmentenmassen wurde jeweils das häufigste Isotop zugrunde gelegt.



Die Isotopenberechnung für die Fragmentierungen wurde mit Hilfe von Isotope Pattern Calculator v4.0 durchgeführt.<sup>[127]</sup>

### 6.3.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden entweder im AK Kempe (Universität Bayreuth, ACII) oder im AK Breu (Universität Bayreuth, ACI).

Im Arbeitskreis Kempe (Dipl. Chem. Tobias Bauer, Dr. Christian Döring oder Dr. Germund Glatz) wurden die Röntgenstrukturanalysen bei 133 K mit Hilfe eines STOE IPDS II (Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung; Graphit-Monochromator  $\lambda = 71.069$  pm), ausgestattet mit einer Oxford-Cryostream Tieftemperatureinheit, erstellt. Kristalle entsprechender Größe wurden in perfluoriertem Öl<sup>[199]</sup> bei Raumtemperatur präpariert. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mittels den Programmen SIR97,<sup>[200]</sup> SHELXL-97<sup>[201]</sup> und WinGX.<sup>[202]</sup>

Im Arbeitskreis Breu (Dr. Wolfgang Milius) wurden die Röntgenstrukturanalysen bei Raumtemperatur mit Hilfe eines STOE IPDS I (Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung; Graphit-Monochromator  $\lambda = 71.073$  pm) erstellt. Der Kristall befand sich zur Messung unter Argon in einer abgeschmolzenen Lindemann-Kapillare.

Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methode mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS V.5.1.<sup>[201]</sup>

### 6.3.4 NMR-Spektroskopie in Lösung

Es wurden folgende NMR-Geräte der Firma Varian verwendet:

- UNITY INOVA 400
- UNITY INOVA 300

Die Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, in Röhrchen mit 5 mm Durchmesser bei 296 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu hohen Frequenzen (tiefem Feld), im Bezug auf folgende Referenzverbindungen:

- $^1\text{H}$  TMS, ext.,  $\Xi^1\text{H} = 100.000000$  MHz, ( $\text{CHCl}_3 = 7.24$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H} = 7.15$ ,  $\text{CDHCl}_2 = 5.32$ ,  $\text{THF-D}_7\text{H} = 3.58$ ,  $\text{CD}_3(\text{CO})\text{CD}_2\text{H} = 2.03$ ,  $\text{C}_6\text{D}_7\text{CD}_2\text{H} = 2.03$ )
- $^{11}\text{B}$   $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , ext.  $\Xi^{11}\text{B} = 32.083971$  MHz
- $^{13}\text{C}$  TMS, ext.,  $\Xi^{13}\text{C} = 25.145004$  MHz, ( $\text{CDCl}_3 = 77.0$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 55.8$ ,  $\text{THF-D}_8 = 25.4$ ,  $\text{CD}_3(\text{CO})\text{CD}_3 = 29.4$ ,  $\text{C}_6\text{D}_7\text{CD}_3 = 20.4$ )
- $^{19}\text{F}$   $\text{CFCl}_3$ , ext.  $\Xi^{19}\text{F} = 94.094003$  MHz
- $^{77}\text{Se}$   $\text{Me}_2\text{Se}$ , ext.  $\Xi^{77}\text{Se} = 19.071523$  MHz
- $^{119}\text{Sn}$   $\text{Me}_4\text{Sn}$ , ext.,  $\Xi^{119}\text{Sn} = 37.290498$  MHz

Aufnahmetechniken:

- $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung zur Messung von  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[177]</sup>
- APT-Spektren zur Bestimmung der Multiplizität von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen<sup>[203]</sup>
- Refokussierende INEPT-Pulssequenz mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung bei der Aufnahme von  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren<sup>[204]</sup> oder Inverse-Gated (auch für  $^{77}\text{Se}$ )<sup>[205]</sup>
- Selektive  $^1\text{H}$ -Einstrahlung bei der Aufnahme von  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOE-Differenz-Spektren<sup>[206]</sup>
- gs-HSQC,<sup>[207]</sup> gs-HMBC<sup>[208]</sup> und gs-COSY<sup>[209]</sup> für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signal-Zuordnung, sowie  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ -gs-COSY<sup>[209]</sup> für die Zuordnung der  $^{19}\text{F}$ -Signale.

Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quadruplett, quint = Quintuplett, sept = Septett, m = Multiplett, vt = virtuelles Triplet, (v)br = (very, sehr) breit.

### 6.3.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte (bzw. Zersetzungstemperaturen) wurden im abgeschmolzenen Röhrchen in einer Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur gemessen. Die Werte wurden nicht korrigiert.

### 6.4 Bestrahlungsexperimente

Die Bestrahlungsexperimente analog zur Literatur<sup>[157]</sup> wurden in Münster von Dr. Juri Ugolotti (Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, AK Erker) wurden mit einer Pyrex gefilterten UV-Hg-Hochdrucklampe (Philips, 125 W: HPK 125) durchgeführt.

### 6.5 Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 03* durchgeführt.<sup>[210]</sup> Gasphasengeometrien wurde über DFT-Methoden (B3LYP)<sup>[211,212,213]</sup> mit dem Basissatz 6-311+G(d,p)<sup>[214,215]</sup> optimiert. Kernmagnetische Abschirmungskonstanten  $\sigma(^{13}\text{C})$ ,  $\sigma(^{11}\text{B})$ ,  $\sigma(^1\text{H})$  wurden nach der GIAO-Methode<sup>[216]</sup> berechnet und die Kopplungskonstanten mit gekoppelt gestörten DFT-Methoden<sup>[217,218,219,220,221]</sup>, die im *Gaussian 03* Programm enthalten sind. Berechnete  $\sigma(^{11}\text{B})$ -Werte wurden mit Hilfe der Referenz  $\sigma(^{11}\text{B}, \text{B}_2\text{H}_6) = 84.1$  mit  $\delta ^{11}\text{B}(\text{B}_2\text{H}_6) = 18$  in die chemische Verschiebungen  $\delta ^{11}\text{B}$  umgerechnet.



## 6.6 Synthesen

### 6.6.1 Monoalkinylstannane

#### **Synthese von Trimethyl(tridecafluorooctin-1-yl)stannan 1a(R<sub>F</sub>)**

Es werden 9.117 g (26.56 mmol) 1H-Tridecafluorooct-1-in in 100 mL Hexan vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Unter Rühren wird langsam 16.6 mL <sup>n</sup>BuLi-Lösung (1.6M in Hexan, 26.56 mmol) zugetropft. Die entstehende Suspension wird für 2h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Temperatur auf -40°C erhöht und ein geringer Überschuss an Trimethylzinnchlorid (5.28 g; 26.5 mmol) zugegeben. Die Suspension wird auf RT gebracht und für 16h bei RT gerührt. Danach wird über eine Glasfritte abfiltriert und der Filtrerrückstand noch drei mal mit 50 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das Produkt fällt als hellbraunes Öl an.

#### **1a(R<sub>F</sub>):**

Ausbeute: 8.2 g (16.14 mmol) 60.8 %, Sdp. n.b., hellbraunes Öl.

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.03 [61.0] (18H, s, SnMe<sub>3</sub>).

in gleicher Weise wurde **1b(R<sub>F</sub>)** erhalten:

#### **1b(R<sub>F</sub>)**

Ausbeute: 4.5 g (7.08 mmol) 53.0 %, Sdp. 89 °C (10<sup>-2</sup> mbar); gelbes Öl.

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.92 (18H, t, CH<sub>3</sub>, 7.4 Hz), 0.98 (12H, t, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 55.7 Hz, 7.7 Hz), 1.37 (12H, sext, CH<sub>2</sub>, 7.4 Hz), 1.56 (4H, t, CH<sub>2</sub>, 6.2 Hz), 1.65 (12H, quint, CH<sub>2</sub>, 7.7 Hz), 2.12 (4H, t, CH<sub>2</sub>, 6.2 Hz).

#### **Synthese von 1-((Trimethylstannyl)ethinyl)cyclohexanamin 1a(Am)**

Es werden 1.05 g (26.92 mmol) Natriumamid in 150 mL Hexan suspendiert.

Bei -20°C werden 3.26 g 1-Ethinyl-cyclohexanamin zu getropft. Die Suspension wird unter Druckausgleich mittels Paraffin-Öl-Blasenzähler für 1.5d bei RT bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Anschließend wird die Suspension auf -20°C gekühlt, ein geringer Überschuss an Trimethylzinnchlorid (5.27 g, 26.44 mmol) und bei RT für weitere 16h gerührt. Das entstandene Salz wird über eine Glasfritte abfiltriert und der Filtrerrückstand noch drei mal mit 50 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das Produkt fällt als gelbes Öl an.

Ausbeute: 3.42 g (11.90 mmol) 45.0 %; gelbes Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.3 [60.1] (9H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.95-1.12 (1H, m), 1.32 (2H, s, br,  $\text{NH}_2$ ), 1.33 (3H, m), 1.42-1.50 (1H, m), 1.51-1.60 (3H, m), 1.61-1.80 (3H, m).

### **Synthese von 1,8-Bis(tributylstannyl)-1,7-octadiin 1b(Alk)**

Man löst 1.00 g (9.42 mmol) 1,7-Octadiin in 80 mL THF und kühlt die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$ .

Bei dieser Temperatur werden 2 Äquivalente einer  $^n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6M in Hexan, 18.84 mmol, 11.8 mL) zugetropft. Die Lösung wird auf RT gebracht und bei dieser Temperatur für 2h gerührt. Nach erneutem Kühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  werden 2 Äquivalente and Tributylzinnchlorid (18.84 mmol, 6.13 g, 5.1 mL) zugetropft. Bei RT wird die Lösung für weitere 16h gerührt. Nach einem Lösungsmittelwechsel zu Hexan wird das ausgefallene Salz über eine Glasfritte abfiltriert und der Filtrerrückstand noch drei mal mit 50 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das Produkt fällt als hellbeiges Öl an.

Ausbeute: 5.64 g (8.40 mmol) 89.2 %, hellbeiges Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.92 (18H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.4 Hz), 0.98 (12H, t,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 55.7 \text{ Hz}$ , 7.7 Hz), 1.37 (12H, sext,  $\text{CH}_2$ , 7.4 Hz), 1.56 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.2 Hz), 1.65 (12H, quint,  $\text{CH}_2$ , 7.7 Hz), 2.12 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.2 Hz).

### 6.6.2 Dialkynylstannane

Da die Synthesen der Dialkynylstannane unter den gleichen Parametern durchgeführt wurden (Stöchiometrie, Temperatur, Lösungsmittel, Zeit, Aufarbeitung) werden hier für jede unterschiedliche Vorgehensweise exemplarisch eine Synthese aufgeführt. Alle anderen Synthesen wurden analog durchgeführt.

#### **Synthese von Diethynylstannanen am Beispiel von Dibutyldi(ethynyl)stannan **2b(H)****

Es werden 480 mL Ethynylmagnesiumbromid-Lösung (0.6M in THF, 240 mmol) vorgelegt und auf -20°C gekühlt und gerührt. Ein kleiner Überschuss an Dibutylzinndichlorid (36.16g, 119 mmol) gelöst in 90 mL THF wird über einen Zeitraum von 2.5h zugetropft. Die entstandene Suspension wird auf RT gebracht und für weitere 16h gerührt. Nach einem Lösungsmittelwechsel zu Hexan wird das ausgefallene Salz über eine Glasfritte abfiltriert und der Filtrerrückstand noch fünf mal mit 50 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Das Produkt **2b(H)** fällt als farbloses Öl an, das destillativ aufgereinigt werden kann.

Alle anderen Diethynylstannane fallen alle als weiße kristalline Feststoffe an. Außer **2d(H)**, das auch als Öl anfällt und nach der Destillation kristallisiert. Das Dialkin **2f(H)** fällt als einziges als Mischung mit seinem Oligomeren **2f(H)'** an.

#### **2b(H):**

Ausbeute: 30.3 g (106.69 mmol) 89.7 %, Sdp. = 58-60 °C ( $1.4 \cdot 10^{-2}$  mbar).

$\delta$   $^1\text{H}$  (Tol- $d_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.76 (6H, t, 7.3 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (4H, t, 7.8 Hz  $\text{CH}_2$ -Sn,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 61.1$  Hz), 1.19 (4H,  $\text{CH}_2$ , sext., 7.3 Hz), 1.49 (4H, quint., 7.7 Hz,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 75.8$  Hz), 1.88 (2H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 33.2$ ).

IR (ATR): 3270  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{H})$ ], 2957/2922/2855 [ $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{alkyl}})$ ], 2013 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1464 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS: m/e (%) = 284 (10) [ $\text{M}^+$ ], 259 (5) [ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 234 (40) [ $\text{Bu}_2\text{Sn}^+$ ], 227 (30) [ $\text{BuSn}(\text{CCH})_2^+$ ], 170 (7) [ $\text{Sn}(\text{CCH})_2^+$ ], 145 (37) [ $\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 120 (11) [ $\text{Sn}^+$ ], 57 (100) [ $\text{Bu}^+$ ].

**2c(H):**

Ausbeute: 8.38 g (21,16 mmol) 91,6 %, Schmp. 38°C, weisser, kristalliner Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.0 Hz), 1.03 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{-Sn}$ , 7.7 Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 61.4$  Hz), 1.15-1.34 (20H, m), 1.63 (4H, quint,  $\text{CH}_2$ , 7.7 Hz,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 67.8$  Hz), 1.99 (2H, s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 33.2$  Hz).

IR (ATR): 3292  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H})$ ], 2957/2916/2873/2858 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2017 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1460 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS: m/e (%) = 396 (3) [ $\text{M}^+$ ], 371 (2) [ $\text{Oct}_2\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 283 (100) [ $\text{OctSn}(\text{CCH})_2^+$ ], 258 (5) [ $\text{OctSn}(\text{CCH})^+$ ], 170 (7) [ $\text{Sn}(\text{CCH})_2^+$ ], 145 (15) [ $\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 120 (2) [ $\text{Sn}^+$ ].

**2d(H):**

Ausbeute: 6.9062 g (21.19 mmol) 44.0 %; Sdp. = 113 °C (10<sup>-2</sup> mbar), Schmp. 52-55°C, weisser, kristalliner Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.99 (2H, s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 39.9$  Hz), 7.03 (6H, m, *m/p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.50 (4H, m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 67.4$  Hz).

IR (ATR): 3262/3251  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H})$ ], 3067/3047/3022/2995 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{phenyl}})$ ], 2012 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ].

Ei-MS: m/e (%) = 324 (8) [ $\text{M}^+$ ], 299 (7) [ $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 247 (100) [ $\text{OctSn}(\text{CCH})_2^+$ ], 221 (32) [ $\text{PhSn}(\text{CCH})^+$ ], 197 (12) [ $\text{PhSn}^+$ ], 145 (73) [ $\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 120 (82) [ $\text{Sn}^+$ ], 77 (54) ( $\text{Ph}^+$ ), 51 (50) [ $\text{HCC-CC}^+$ ].

**2e(H)**

Ausbeute: 7.27 g (7.70 mmol) 77.0 %, Schmp. n.b., weisser kristalliner Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 299.83 MHz, 296 K): 2.23 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 35.6$  Hz), 2.58 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 80.2$  Hz), 7.01 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.4 Hz), 7.06 (2H, t, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.4 Hz), 7.19 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.4 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.87 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 36.6$  Hz), 2.28 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 81.7$  Hz), 6.90 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz), 6.92 (2H, t, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz), 7.05 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{THF-d}_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.55 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 36.3$  Hz), 2.59 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 83.9$  Hz), 7.02 (2H, t, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz), 7.05 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz), 7.15 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.64 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 35.5$  Hz), 2.69 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 84.6$  Hz), 7.06 (2H, t,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ , 7.4 Hz), 7.12 (4H, d,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ , 7.4 Hz), 7.20 (4H, t,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ , 7.4 Hz).

IR (ATR): 3265/3250  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\equiv\text{C-H})$ ], 2957/2924/2873/2860 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{benzyl}})$ ], 2019/2017 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 352 (4) [ $\text{M}^+$ ], 261 (22) [ $\text{BnSn}(\text{CCH})_2^+$ ], 235 (16) [ $\text{BnSn}(\text{CCH})_2^+$ ], 145 (19) [ $\text{Sn}(\text{CCH})^+$ ], 91 (100) [ $\text{Bn}^+$ ].

### 2f(H)

Ausbeute: 4.08 g (11.8 mmol) 42.4 % (bezogen auf reines **2f(H)**), Schmp. n.b., weisser Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.37 (2H, s,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 35.7$  Hz), 2.61 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 78.0$  Hz), 6.80 – 7.05 (8H, m,  $o/m\text{-C}_6\text{H}_4$ ).

### 2f(H)'

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.29 (2H, s,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 36.0$  Hz), 2.56 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 77.6$  Hz), 6.80 – 7.05 (8H, m,  $o/m\text{-C}_6\text{H}_4$ ).

### 2g(H)

Ausbeute: 9.48 g (37.3 mmol) 39.8 %, Sdp. = 80  $^\circ\text{C}$  ( $10^{-2}$  mbar).

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.35 (4H, t,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 69.8$  Hz, 6.6 Hz), 1.38 - 1.51 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 108.3$  Hz), 2.25 (2H, s,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 35.6$  Hz).

### 2h(H)

Ausbeute: n.b., farbloses Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.28 [87.4] (s, 18H, Me), 2.20 [29.3] (s, 2H,  $\equiv\text{C-H}$ ).

### **Synthese von Dialkynylstannanen am Beispiel von Dibutyldi(hexinyl)stannan **2b(H)****

Es werden 25.3 mL (17.75g, 216.07 mmol) 1-Hexin in einer Mischung aus 120 mL Hexan und 50 mL THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt und gerührt. Bei dieser Temperatur werden 135 mL <sup>n</sup>BuLi-Lösung (1.6M in Hexan, 216.0 mmol) zugetropft. Man erwärmt die Lösung auf -20°C und kühlt anschließend wieder auf -78°C um erneut für 4h zu rühren. Bei derselben Temperatur werden 32.7g Dibutylzinndichlorid (107.63 mmol) als Feststoff und weitere 50 mL THF zugegeben. Man bringt die Suspension auf RT rührt für weitere 16h. Das Lösungsmittelgemisch wird im HV entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen (250 mL) und über eine Glasfritte abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird weitere sechs mal mit 50 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Das Produkt **2b(Bu)** fällt als gelbes Öl an.

Alle anderen Dialkynylstannane fallen als Öle oder kristalline Feststoffe an. **2b(Si)** lässt sich ohne weiteres durch Destillation von möglichen Oligomeren Nebenprodukten abtrennen. Das Dialkin **2f(Si)** fällt als einziges als Mischung mit seinem Oligomeren **2f(Si)'** an.

#### **2b(Bu):**

Ausbeute: 42.8 g (104.4 mmol) 97.0 %,  $\rho = 1.038 \text{ g/mL}$ , gelbes Öl.

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.73, (6H, t, 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.81 (6H, t, 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.91 (4H, t, 7.8 Hz CH<sub>2</sub>-Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 61.6 Hz), 1.30- 1.37 (12H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (4H, quint., 7.8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 74.2 Hz), 1.88 (4H, t, 6.7 Hz, CH<sub>2</sub>).

IR (ATR): 2956/2930/2872 cm<sup>-1</sup> [ $\nu$ (C-H<sub>alkyl</sub>)], 2153 [ $\nu$ (C≡C)], 1464 [ $\nu$ (CH<sub>2 alkyl</sub>)], 1377 [ $\nu$ (CH<sub>3 alkyl</sub>)].

Ei-MS: m/e (%) = 339 (100) [BuSn(CCBu)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 282 (6) [Sn(CCBu)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 200 (19) [Sn(CCBu)<sup>+</sup>].

#### **2b(Hex):**

Ausbeute: 40.5 g (89.56 mmol) 98.1 %,  $\rho = 1.008 \text{ g/mL}$ , rotes Öl.

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.80, (6H, t, 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.83 (6H, t, 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.91 (4H, t, 7.6 Hz CH<sub>2</sub>-Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 60.6 Hz), 1.05- 1.40 (20H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (4H, quint., 7.4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 73.7 Hz), 2.07 (4H, t, 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>).

IR (ATR): 2956/2926/2857 cm<sup>-1</sup> [ $\nu$ (C-H<sub>alkyl</sub>)], 2154 [ $\nu$ (C≡C)], 1463 [ $\nu$ (CH<sub>2 alkyl</sub>)], 1377 [ $\nu$ (CH<sub>3 alkyl</sub>)].

**Ei-MS:** m/e (%) = 394 (100) [BuSn(CCBu)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 383 (9) [Sn(CCBu)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 229 (13) [Sn(CCBu)<sup>+</sup>].

**2b(Si):**

Ausbeute: 12.0 g (28.03 mmol) 80.0 %; Sdp. 83-87°C (10<sup>-3</sup> mbar), farbloses Öl.

δ <sup>1</sup>H (Tol-d<sub>8</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.0 (18H, s, SiMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H) = 6.9 Hz), 0.74 (6H, t, 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.89 (4H, t, 7.9 Hz CH<sub>2</sub>-Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 60.9 Hz), 1.18 (4H, CH<sub>2</sub>, sext., 7.3 Hz), 1.48 (4H, quint., 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 77.0 Hz).

IR (ATR): 2958/2922/2855 cm<sup>-1</sup> [ν(C-H<sub>alkyl</sub>)], 2089 [ν(C≡C)], 1464 [ν(CH<sub>2</sub><sub>alkyl</sub>)], 1378 [ν(CH<sub>3</sub><sub>alkyl</sub>)].

**Ei-MS:** m/e (%) = 370 (100) [BuSn(CCSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 314 (8) [Sn(CCSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 216 (12) [Sn(CCSiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 97 (7) [CCSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (7) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**2b(R<sub>F</sub>)**

Ausbeute: 22.0 g (23.91 mmol) 72.3 %; braunes Öl.

δ <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.79 (6H, t CH<sub>3</sub>, 7.4 Hz), 0.81 (4H, t, 7.6 Hz), 1.12 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 1.36 (4H, m CH<sub>2</sub>).

IR (ATR): 2964/2929/2860 cm<sup>-1</sup> [ν(C-H<sub>alkyl</sub>)], 2154 [ν(C≡C)], 1466 [ν(CH<sub>2</sub><sub>alkyl</sub>)], 1364 [ν(CH<sub>3</sub><sub>alkyl</sub>)].

**Ei-MS:** m/e (%) = 687 (100) [F<sub>13</sub>C<sub>6</sub>CC-CCC<sub>6</sub>F<sub>13</sub><sup>+</sup>], 631 (14), 575 (12) [Bu<sub>2</sub>Sn(CCC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sup>+</sup>], 404 (14), 268 (14), 73 (7) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 176 (9) [SnBu<sup>+</sup>], 57 (43) [Bu<sup>+</sup>].

**2c(Bu):**

Ausbeute: 9.0 g (17.7 mmol) 95.7 %; ρ = 0.8612 g/mL; beiges Öl.

δ <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.75 (6H, t, CH<sub>3</sub>, 7.0 Hz), 0.87 (6H, t, CH<sub>3</sub>, 7.2 Hz), 1.08 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, 7.7 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 61.1 Hz), 1.17-1.42 (28H, m), 1.71 (4H, quint, CH<sub>2</sub>, 7.7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 76.0 Hz), 2.09 (4H, t, ≡C-CH<sub>2</sub>, 6.9 Hz).

IR (ATR): 2956/2922/2853 cm<sup>-1</sup> [ν(C-H<sub>alkyl</sub>)], 2154 [ν(C≡C)], 1465 [ν(CH<sub>2</sub><sub>alkyl</sub>)], 1342 [ν(CH<sub>3</sub><sub>alkyl</sub>)].

**Ei-MS:** m/e (%) = 395 (100) [OctSn(CCBu)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 282 (16) [Sn(CCBu)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 258 (5) [OctSn(CCH)<sup>+</sup>], 200 (27) [Sn(CCBu)<sup>+</sup>].

**2c(Si):**

Ausbeute: 15.1 g (27.9 mmol) 87.1 %, Schmp. n.b., weisser Feststoff.

δ <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.14 (18H, s, SiMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H) = 6.6 Hz), 0.89 (6H, t, Me, 6.7 Hz), 1.07 (4H, t, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 61.0 Hz, 7.8 Hz), 1.18 – 1.38 (16H, m), 1.67 (4H, q, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 78.1 Hz).

IR (ATR): 2957/2922/2853  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2084 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1460 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 525 (2) [ $\text{Oct}_2\text{Sn}(\text{CCSiMe}_3)(\text{CCSiMe}_2)^+$ ], 427 (100) [ $\text{OctSn}(\text{CCSiMe}_3)_2^+$ ], 314 (8) [ $\text{Sn}(\text{CCSiMe}_3)_2^+$ ], 217 (19) [ $\text{Sn}(\text{CCSiMe}_3)^+$ ], 97 (9) [ $\text{CCSiMe}_3^+$ ], 73 (8) [ $\text{SiMe}_3^+$ ], 43 (17) [ $\text{SiMe}^+$ ].

### 2d(Bu):

Ausbeute: 11.3 g (25.87 mmol) 94.2 %; weisses Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.00 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.3 Hz), 1.53 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.3 Hz), 1.63 (4H, quint.,  $\text{CH}_2$ , 7.2 Hz), 2.40 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.2 Hz), 7.45 (6H, m,  $m\text{-CH}/p\text{-CH}$ ), 7.74 (4H,  $o\text{-CH}$ , t, 5.6 Hz,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 63.2$  Hz).

IR (ATR): 3067/3047/3022/2995  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{phenyl}})$ ], 2957/2932/2871 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2154 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1580 [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{phenyl}})$ ], 1465 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 358 (100) [ $\text{PhSn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 278 (49) [ $\text{PhSn}(\text{CCBu})^+$ ], 200 (12) [ $\text{Sn}(\text{CCBu})^+$ ], 120 (21) [ $\text{Sn}^+$ ], 77 (11) ( $\text{Ph}^+$ ).

### 2d(Si):

Ausbeute: 12.78 g (27.36 mmol) 94,2 %; Schmp. n.b., weisser Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.10 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 6.8$  Hz), 7.07 (6H, m,  $m/p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.70 (4H, m,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 66.3$  Hz).

### 2d( $^t\text{Bu}$ )

Ausbeute: 12.7 g (29.12 mmol) 71.7 %; Schmp. n.b., weisser, kristalliner Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.33 (18H, s,  $^t\text{Bu}$ ), 7.45-7.56 (6H, m,  $m\text{-CH}/p\text{-CH}$ ), 7.70 (4H,  $o\text{-CH}$ , m,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 79.8.2$  Hz).

### 2e(Bu)

Ausbeute: 9.01 g (19.44 mmol) 90.4 %, beiges Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.90 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.37 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 6.8 Hz), 1.44 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.1 Hz), 2.19 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.8 Hz), 2.49 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 79.2$  Hz), 7.03 (4H, d,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ , 7.2 Hz), 7.07 (t, 2H,  $p\text{-CH}$ , 7.2 Hz), 7.17 (t, 4H,  $m\text{-CH}$ , 7.2 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.74 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.14-1.33 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.99 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.8 Hz), 2.40 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 78.8$  Hz), 6.94 (t, 2H,  $p\text{-CH}$ , 7.5 Hz), 7.00 (4H, d,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ , 7.5 Hz), 7.09 (t, 4H,  $m\text{-CH}$ , 7.5 Hz).



$\delta$   $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 6.9 Hz), 1.30-1.52 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.15 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.4 Hz), 2.45 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 80.7$  Hz), 6.98 (t, 2H, *p*-CH, 7.5 Hz), 6.01 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ , 7.5 Hz), 7.13 (t, 4H, *m*-CH, 7.5 Hz).

IR (ATR): 3079/3059/3024  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{phenyl}})$ ], 2957/2932/2871 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2154 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1599 [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{phenyl}})$ ], 1466 [ $\nu(\text{CH}_{2\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3\text{alkyl})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 464 (3) [ $\text{M}^+$ ], 373 (100) [ $\text{BnSn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 201 (43) [ $\text{Sn}(\text{CCBu})^+$ ], 120 (4) [ $\text{Sn}^+$ ], 91 (64) [ $\text{Bn}^+$ ].

## 2e(Hex)

Ausbeute: 16.3 g (31.3 mmol) 88.2 %; Schmp. n.b., beiger Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 299.83 MHz, 296 K): 0.89 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.10-1.56 (12H, m), 2.17 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.1 Hz), 2.19 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.8 Hz), 2.49 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 81.1$  Hz), 7.02 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ , 7.0 Hz), 7.04 (t, 2H, *p*-CH, 7.3 Hz), 7.18 (t, 4H, *m*-CH, 7.3 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.84 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.3 Hz), 1.05-1.37 (16H, m), 2.02 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.0 Hz), 2.43 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 80.3$  Hz), 6.95 (t, 2H, *p*-CH, 7.1 Hz), 7.03 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ , 7.1 Hz), 7.11 (t, 4H, *m*-CH, 7.1 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.91 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.0 Hz), 1.22-1.50 (16H, m), 2.15 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.9 Hz), 2.45 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 81.8$  Hz), 6.99 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ , 7.3 Hz), 7.02 (t, 2H, *p*-CH, 7.3 Hz), 7.13 (t, 4H, *m*-CH, 7.3 Hz).

IR (ATR): 3083/3063/3023  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{phenyl}})$ ], 2957/2926/2869/2858 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2155 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1600 [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{phenyl}})$ ], 1466 [ $\nu(\text{CH}_{2\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3\text{alkyl})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 429 (79) [ $\text{BnSn}(\text{CCHex})_2^+$ ], 377 (14), 325 (12), 229 (52) [ $\text{Sn}(\text{CCHex})^+$ ], 91 (100) [ $\text{Bn}^+$ ].

## 2e(Si)

Ausbeute: 8.48 g (17.13 mmol) 78.6 %, beiges Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.21 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.58 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 80.1$  Hz), 7.06 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.7 Hz), 7.11 (2H, m, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.23 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.3 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.09 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.32 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 79.7$  Hz), 6.89-6.96 (6H, m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.06 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.8 Hz).

$\delta$   $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.13 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.55 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 81.4$  Hz), 7.02 (2H, t, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.5), 7.04 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.5 Hz), 7.15 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.5 Hz).

IR (ATR): 3061/3025  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{phenyl}})$ ], 2959/2900 [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 1600 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1452 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 404 (78) [ $\text{BnSn}(\text{CCSiMe}_3)_2^+$ ], 302 (24) [ $\text{Bn}_2\text{Sn}^+$ ], 216 (100) [ $\text{Sn}(\text{CCSiMe}_3)^+$ ], 97 (39) [ $\text{CCSiMe}_3^+$ ], 73 (42) [ $\text{SiMe}_3^+$ ].

### 2f(Si)

Ausbeute: 8.66 g (16.3 mmol) 86.7 % (bezogen auf reines **2f(Si)**), Schmp. n.b., weisser Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.18 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.54 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 76.6$  Hz), 6.84 – 7.04 (8H, m,  $o/m\text{-C}_6\text{H}_5$ , 7.7 Hz).

### 2f(Si)'

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.20 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.53 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 76.8$  Hz), 6.84 – 7.04 (8H, m,  $o/m\text{-C}_6\text{H}_5$ , 7.7 Hz).

### 2f(Bu)

Ausbeute: 8.4 g (16.82 mmol) 97.8 %; Schmp. n.b., weisser Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.2 Hz), 1.34 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 6.8 Hz), 1.43 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.2 Hz), 2.18 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.8 Hz), 2.46 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 77.7$  Hz), 6.85 (4H, vt,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ , 8.8 Hz,  $^4J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 8.8$  Hz), 6.94 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ ).

IR (ATR, Hexan): 2957/2927/2858  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2155 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1465 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 500 (9) [ $\text{M}^+$ ], 391 (100) [ $p\text{-F-BnSn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 309 (6) [ $p\text{-F-BnSn}(\text{CCBu})^+$ ], 201 (79) [ $\text{Sn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 109 (96) [ $p\text{-F-Bn}^+$ ].

### 2f(Hex)

Ausbeute: 7.3 g (13.12 mmol) 91.7 %, Schmp. n.b., gelber Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 299.83 MHz, 296 K): 0.90 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.20 – 1.55 (12H, m), 2.19 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.0 Hz), 2.47 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 78.9$  Hz), 6.87 (4H, vt,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ , 8.8 Hz,  $^4J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 8.8$  Hz), 6.96 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ ).

IR (ATR, Hexan): 2957/2927/2858  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2155 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1465 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS:  $m/e$  (%) = 556 (5) [ $\text{M}^+$ ], 447 (100) [ $p\text{-F-BnSn}(\text{CCHex})_2^+$ ], 337 (5) [ $p\text{-F-BnSn}(\text{CCHex})^+$ ], 229 (73) [ $\text{Sn}(\text{CCHex})_2^+$ ], 109 (86) [ $p\text{-F-Bn}^+$ ].

### 2g(Si)

Ausbeute: 9.24 g (24.88 mmol) 93.9 %, Schmp. n.b., weisser, kristalliner Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.16 (18H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.31 (4H, t,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 67.7$  Hz, 6.7 Hz), 1.36 - 1.49 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 105.5$  Hz).

IR (ATR, Hexan): 2958/2921/2873/2851  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2013 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1457 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1342 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

### 2g(Bu)

Ausbeute: 8.213 g (23.4 mmol) 88.2 %, farbloses Öl.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.87 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.2 Hz), 1.23 (2H, t,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 66.9$  Hz, 6.7 Hz), 1.27 - 1.55 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 103.1$  Hz), 2.22 (4H, t, 7.1 Hz).

IR (ATR): 2956/2923/2848  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2155 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1456 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS: m/e (%) = 352 (67) [ $\text{M}^+$ ], 309 (14), 282 (37) [ $\text{Sn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 271 (31) [ $(\text{CH}_2)_5\text{Sn}(\text{CCBu})^+$ ], 201 (100) [ $\text{Sn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 120 (60) [ $\text{Sn}^+$ ], 81 (24) [ $\text{CCBu}^+$ ].

### 2g( $^t\text{Bu}$ )

Ausbeute: 4.5 g (12.78 mmol) 78.5 %, weisser kristalliner Feststoff.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.17 (18H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.11 - 1.23 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 102.2$  Hz).

IR (ATR, THF): 2970/2924/2852  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2170/2136 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1456 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1362 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

Ei-MS: m/e (%) = 352 (23) [ $\text{M}^+$ ], 281 (19) [ $\text{Sn}(\text{CC}^t\text{Bu})_2^+$ ], 271 (18) [ $(\text{CH}_2)_5\text{Sn}(\text{CC}^t\text{Bu})^+$ ], 225 (80), 201 (100) [ $\text{Sn}(\text{CCBu})_2^+$ ], 159 (26), 120 (36) [ $\text{Sn}^+$ ], 81 (17) [ $\text{CCBu}^+$ ].

## Synthese von 1,1'-(Dimethylstannanediyl)bis(ethin-2,1-diyl)dicyclohexanamin 2a(Am)

Es werden 7.2 g (184.57 mmol) Natriumamid in 100 mL Hexan suspendiert. Bei -20°C werden 24.9 mL (22.74g, 184.57 mmol) 1-Ethynyl-cyclohexanamin zugetropft. Die Suspension wird unter Druckausgleich mittels Paraffin-Öl-Blasenzähler für 15h bei RT gerührt. Anschließend wird die Suspension auf -40°C gekühlt, ein geringer Unterschuss an Dimethylzinndichlorid (20.26 g, 92.23 mmol) und bei RT für weitere 48h gerührt. Das entstandene Salz wird über eine Glasfritte abfiltriert und der Filtrerrückstand noch drei mal mit 150 mL Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das Produkt fällt als weisser Feststoff an.

### 2a(Am)

Ausbeute: 16.07 g (40.87 mmol) 44.3 %, weisser Feststoff, Schmp. n.b.

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.3 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 68.1$  Hz), 0.98-1.11 (2H, m), 1.24 (4H, s, br,  $\text{NH}_2$ ), 1.33 (6H, dt, 11.9 Hz, 3.3 Hz), 1.41-1.50 (2H, m), 1.51-1.51 (6H, m), 1.63-1.74 (3H, m), 1.74-1.83 (3H, m).

IR (ATR, Hexan): 2958/2928/2876/2858  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$ ], 2139 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ], 1459 [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{alkyl}})$ ], 1378 [ $\nu(\text{CH}_3_{\text{alkyl}})$ ].

### 6.6.3 Gemischte Alkine

#### ***Versuche zur Synthese von Dibutyl(ethinyl)(tridecafluorooctin-1-yl)stannan 2b(H)(R<sub>F</sub>)***

Es werden 327.8 mg (1.3173 mmol) an **2b(H)** und 1.34 g (1.6466 mmol) an **2b(R<sub>F</sub>)** einem Schlenkkolben zusammen gegeben und für 30 min auf 80°C erhitzt. Danach wird das Gemisch bei reduziertem Druck fraktioniert destilliert. Neben einer Fraktion an **2b(H)**, fällt neben polymeren Rückstand eine weitere Fraktion an (Sdp. 80°C bei 10<sup>-2</sup>mbar). Es stellt sich heraus, dass sich in dieser Fraktion beim Abkühlen ein statistisches Gemisch aus allen drei Dialkinen bildet.

#### ***Versuche zur Synthese von Diphenyl(ethinyl)chlorostannan 2d(H)(Cl)***

In einem NMR-Rohr werden ca. 100 mg (0.309 mmol) **2d(H)** und 110 mg (0.320 mmol) Diphenylzinndichlorid vorgelegt und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Nach der ersten NMR-spektroskopischen Charakterisierung dieser Mischung wird sie für mehrere Stunden auf 60°C erhitzt. Anschließend werden weitere 250 mg Diphenylzinndichlorid zugegeben und weiter erhitzt, wobei die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie kontrolliert wird. Am Ende der Reaktion (kein voller Umsatz) wird **2d(H)(Cl)** direkt vermessen.

$\delta$  <sup>1</sup>H (Tol-d<sub>8</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 2.06 (2H, s, C≡CH), 7.03 (6H, m, *m/p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), die weiteren <sup>1</sup>H-NMR-Daten konnten aufgrund von Überlagerungen nicht erhalten werden.

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 2.07 (2H, s, C≡CH, 3J(119Sn,1H) = 39.1 Hz), 7.08 (6H, m, *m/p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.47 (2H, m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### 6.6.4 Organoborierungsreaktionen von Monoalkinen

##### **Synthese von ((3E,8E)-3,9-bis(diethylboryl)undeca-3,8-dien-4,8-diyl)bis-(tributylstannan) 10b(Alk)**

In einem Schlenkkolben werden 766 mg (1.119 mmol) **1b(Alk)** eingewogen, in 15 mL Hexan gelöst und auf -78°C gekühlt. Es werden bei dieser Temperatur 2.2 Äquivalente Et<sub>3</sub>B zugegeben (236.3 mg, 350 µL, 2.46 mmol). Nach 10 min wird die Reaktionslösung auf RT gebracht, für weitere 30 min gerührt und im HV werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Produkt fällt als gelbliches Öl an.

Verwendet man nur ein Äquivalent Et<sub>3</sub>B, so fällt eine Mischung aus Edukt, **10b(Alk)** und **10b(Alk)'** an.

##### **10b(Alk)'**

δ <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): eine genaue Zuordnung konnte aufgrund von Überlagerungen nicht getroffen werden.

##### **10b(Alk)**

δ <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.94 (18H, t, 7.5 Hz), 0.94 (12H, t, 7.7 Hz), 0.96 (6H, t, 7.5 Hz), 1.07 (12H, t, 7.6 Hz), 1.29 - 1.47.3 (20H, m), 1.53 - 1.67 (20 H, m), 2.21 (4H, q, 7.5 Hz).

##### **Synthese von 11a(Fc)**

In einem Schlenkkolben werden 242.4 mg (0.6482 mmol) **1a(Fc)** eingewogen, in 15 mL Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Es werden bei dieser Temperatur 1 Äquivalente 9-Et-9-BBN zugegeben (97.3 mg, 120 µL, 0.6482 mmol). Nach 10 min wird die Reaktionslösung auf RT gebracht, für weitere 50 min gerührt und im HV werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Produkt fällt als roter Feststoff an.

##### **11a(Fc)**

δ <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.02 [50.2] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), 1.00 (3H, t, Et(CH<sub>3</sub>), 7.4 Hz), 1.22 - 1.80 (17H, m), 3.95 (5H, s, Cp), 4.06 - 4.10 (4H, m).

### **Synthese von 12a(Fc) und 12a(Me)**

Von dem Boran **5** werden 204.8 mg (1.01 mmol) in einem Schlenkkolben in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. In einem weiteren Schlenkkolben wird ein leichter Überschuss an **1a(Fc)** in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -78°C gekühlt. Die Boranlösung wird zur gekühlten Alkin-Lösung zugegeben, das Gemisch wird auf RT gebracht und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als roter Feststoff an. Laut NMR sind als Nebenprodukte die anderen möglichen Organoborierungsprodukte in geringem Maße entstanden.

In analoger Weise wurde **12a(Me)** hergestellt.

#### **12a(Fc)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.57 [50.6] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), 1.78 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-endo), 4.4 Hz), 1.90 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-exo), 7.4 Hz), 2.78 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-endo), 4.4 Hz), 2.84 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-exo), 7.4 Hz), 3.95 (2H, m), 4.13 (5H, s, Cp), 4.22 (2H, m), 7.13 - 7.48 (9H, m).

#### **12a(Fc)'**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.30 [50.6] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), weitere Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

#### **12a(Me)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.33 [52.3] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), 1.70 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-endo), 5.7 Hz), 1.85 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-exo), 8.1 Hz), 2.26 [53.3] (3H, s, Me-C=), 2.80 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-endo), 5.7 Hz), 2.84 (2H, t, (CH<sub>2</sub>-exo), 7.4 Hz), 7.06 - 7.43 (9H, m).

#### **12a(Me)'**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.26 [52.0] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), weitere Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### **Organoborierung von 1a(Me) mit 9**

In einem Schlenkkolben werden 5 mL (0.09375 mmol) einer 0.01875 M Lösung an **9** in Toluol bei -78°C vorgelegt. Dazu werden 0.6 mL einer 0.1577 M Hexan-Lösung an **1a(Me)** gegeben. Die Lösung wird 30 min bei tiefer Temperatur gerührt und auf RT gebracht, wo sie weitere 30 min gerührt wird und sich leicht gelb verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden schnell im HV entfernt und eine NMR-Probe in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> präpariert. Neben **14a(Me)** kann eine weitere Verbindung (**13a(Me)**) festgestellt werden. Durch langsame Hydrolyse einer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung konnte kristallines **14a** erhalten werden.

#### **13a(Me)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.10 [55.8] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), eine der Me-Gruppe entsprechende Resonanz konnte nicht nachgewiesen werden.

#### **14a(Me)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.26 [57.4] (9H, s, SnMe<sub>3</sub>), 1.86 [59.0] (3H, s, Me-C=).



### 6.6.5 Organoborierungsreaktionen von Dialkinen

Da die Organoborierungen der Dialkynylstannane meist unter den gleichen Parametern durchgeführt wurden (Stöchiometrie, Temperatur, Lösungsmittel, Zeit, Aufarbeitung) werden hier für jede unterschiedliche Vorgehensweise exemplarisch eine Synthese aufgeführt. Alle anderen Synthesen wurden analog durchgeführt.

#### ***Organoborierung von Diethynylstannanen mit Trialkylboranen ( $\text{Et}_3\text{B}$ , $\text{Pr}_3\text{B}$ , $i\text{Pr}_3\text{B}$ , 9-Et-9-BBN) am Beispiel von Dibutyldi(ethynyl)stannan mit $\text{Et}_3\text{B}$***

Man löst 311.9 mg (1.1025 mmol) **2b(H)** in 20 mL Hexan und kühlt diese Mischung unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$ . Zu dieser Mischung gibt man die äquimolare Menge an  $\text{Et}_3\text{B}$  (108.1 mg, 160  $\mu\text{L}$ , 1.1025 mmol). Nachdem die Reaktionsmischung auf RT gebracht und für weitere 45-60 min gerührt wurde (Gelbfärbung der Lösung), entfernt man im HV alle flüchtigen Bestandteile und präpariert eine NMR-Probe.

In allen Fällen ist der Umsatz quantitativ (bestätigt durch NMR) und die Produkte sind gelbe bis gelbbraune Öle.

#### **15b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , (Tol- $d_8$ , 299.83 MHz, 296 K): 0.81 (6H, t, 7.1 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (4H, t, 7.7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (6H, t, 7.9 Hz), 1.03 (7H, m), 1.26 (8H, m), 2.23 (2H, q, 7.5 Hz), 6.07 [151.0] (1H, s, 2-H), 6.13 [154.2] (1H, s, 5-H).

#### **16b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  (Tol- $d_8$ , 299.83 MHz, 296 K): Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Überlagerungen im Alkylbereich nicht möglich; 6.02 [157.7] (1H, s, 5-H), 6.07 [153.7] (1H, s, 2-H).

#### **17b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): im Bereich der Alkylprotonen konnte aufgrund von Überlagerungen keine genaue Zuordnung getroffen werden; 5.62 [155.0] (1H, s, 2-H), 5.91 [154.3] (1H, s, 5-H).

#### **18b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.91 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.07 (3H, 3H,  $\text{CH}_3$ , 7.6 Hz), 1.20 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.6 Hz), 1.29-1.48 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.50-1.73 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , B-BBN), 1.92-2.11 (m,  $\text{CH}_2$ , BBN), 3.22 (1H, quint, CH, B-BBN, 6.4 Hz), 5.93 [154.0] (1H, s, 5-H), 6.78 [153.5] (1H, s, 2-H).

**15c(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.84 -0.98 (6H, m), 1.04 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 8.0 Hz), 1.09 (2H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.5 Hz), 1.15 (2H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.7 Hz), 1.20 -1.39 (24H, m), 1.63 (4H, m), 2.30 (2H, q,  $\text{CH}_2$ ), 6.23 [153.8] (1H, s, 2-H), 6.29 [155.9] (1H, s, 5-H).

**18c(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.86 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.0 Hz), 1.00 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.7 Hz), 1.13 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.7 Hz), 1.17-1.38 (24H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.62 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , B-BBN), 1.85-2.04 (m,  $\text{CH}_2$ , BBN), 3.16 (1H, q, CH, B-BBN, 6.1 Hz), 5.86 [154.4] (1H, s, 5-H), 6.73 [153.6] (1H, s, 2-H).

**15d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.26, 0.88 (10H, q, t,  $\text{BEt}_2$ ), 2.21, 1.01 (5H, q, t, 4-Et), 6.04 [163.5] (1H, s, 5-H), 6.11 [162.2] (1H, s, 2-H), 7.15–7.27 (6H, m,  $\text{SnPh}_2$ ), 7.42-7.50 (4H, m,  $\text{SnPh}_2$ ).

**16d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.80 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BPr}_2$ , 7.2 Hz), 1.06 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Pr, 7.6 Hz), 1.23-1.43 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BPr}_2$ , Pr), 2.21 (4H, t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BPr}_2$ , 7.4 Hz), 3.70 (3H, t, 2H,  $\text{CH}_2$ , Pr, 6.7 Hz), 6.06 [167.6] (1H, s, 5-H), 6.08 [162.5] (1H, s, 2-H), 7.16 -7.29 (6H, m,  $\text{SnPh}_2$ ), 7.37-7.53 (4H, m,  $\text{SnPh}_2$ ).

**18d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.5 Hz), 1.24 (2H, q,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.5 Hz), 1.36-1.51 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , B-BBN), 1.76-1.91 (m,  $\text{CH}_2$ , B-BBN), 3.10 (1H, quint, CH, B-BBN, 5.79 Hz), 5.86 [164.4] (1H, s, 5-H), 6.65 [163.3] (1H, s, 2-H), 7.17-7.25 (6H, m,  $\text{SnPh}_2$ ), 7.33-7.59 (4H, m,  $\text{SnPh}_2$ ).

**15e(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.03 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.6 Hz), 1.18 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et, 7.3 Hz), 1.42 (4H, q,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.6 Hz), 2.35 (2H, q,  $\text{CH}_2$ , Et, 7.3 Hz), 2.69 [63.8] (4H, s,  $\text{CH}_2$ , Bn), 6.01 [162.7] (1H, s, 5-H), 6.11 [164.7] (1H, s, 2-H), 7.11-7.19 (6H, m, Bn), 7.22-7.45 (4H, m, 4H, Bn).

**16e(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.00 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BPr}_2$ , 7.4 Hz), 1.05 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Pr, 7.0 Hz), 1.34-1.63 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BPr}_2$ , Pr), 2.34 (4H, t,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BPr}_2$ , 7.0 Hz), 2.69 [63.2] (4H, s,  $\text{CH}_2$ , Bn), 4.01 (2H, t,  $\text{CH}_2$ , Pr, 6.7 Hz), 6.06 [162.4] (1H, s, 5-H), 6.07 [165.3] (1H, s, 2-H), 6.96-7.43 (10H, m, Bn).

### 17e(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): im Bereich der Phenyl- und Alkylprotonen konnte aufgrund von Überlagerungen keine Zuordnung getroffen werden; 5.75 [163.8] (1H, s, 2-H), 6.11 [162.8] (1H, s, 5-H), 6.96-7.43 (10H, Bn).

### 18e(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.12 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , BEt, 7.6 Hz), 1.48 (2H, q,  $\text{CH}_2$ , BEt, 7.6 Hz), 1.55-1.70 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , B-BBN), 1.99-2.17 (m,  $\text{CH}_2$ , B-BBN), 2.71 [64.7] (4H, s,  $\text{CH}_2$ , Bn), 3.28 (1H, quint, CH, B-BBN, 5.96 Hz), 5.90 [162.6] (1H, 1H, 5-H), 6.68 [163.0] (1H, s, 5-H), 7.11-7.18 (6H, m, Bn), 7.24-7.45 (4H, m, Bn).

### 15f(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.74 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , BEt<sub>2</sub>, 7.8 Hz), 0.90 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et, 7.0 Hz), 1.15 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , BEt<sub>2</sub>, 7.8 Hz), 2.08 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , Et), 2.39 [61.7] (4H, s,  $\text{CH}_2$ , Bn), 5.72 [161.1] (1H, 1H, 2-H), 5.82 [162.4] (1H, s, 5-H), 6.62-6.85 (8H, m, *p*-F-Bn).

### 15g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{Tol-d}_8$ , 299.83 MHz, 296 K): 0.86 (6H, t, BEt), 0.94 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 [52.6] (4H, m,  $\text{SnCH}_2$ ), 1.18 (4H, q, BEt<sub>2</sub>), 1.74 [82.3] (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 6.04 [164.7] (1H, s, 2-H), 6.02 [162.6] (1H, s, 5-H).

### 17g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): im Bereich der Alkylprotonen konnte aufgrund von Überlagerungen keine genaue Zuordnung getroffen werden; 6.13 [161.5] (1H, s, 2-H), 6.43 [162.1] (1H, s, 5-H).

### 18g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 1.00 [106.0] (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 [56.0] (4H, m,  $\text{SnCH}_2$ ), 1.17-1.38 (24H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.63 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , B-BBN,  $\text{CH}_2$ ), 1.85-2.07 (m,  $\text{CH}_2$ , BBN), 3.20 (1H, quint, CH, B-BBN, 6.0 Hz), 5.92 [161.7] (1H, s, 5-H), 6.83 [160.7] (1H, s, 2-H).

### ***Organoborierung von Diethynylstannanen mit Triphenylboran***

In einem Schlenkkolben werden 310 mg (1.0954 mmol) an **2g(H)** in 20 mL oluol gelöst. Die Lösung wird unter starkem Rühren auf -78°C gekühlt. Sie wird bei dieser Temperatur mit 6.7 mL einer 0.16366 M (1.0965 mmol) Toluol-Lösung an BPh<sub>3</sub> versetzt und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird kurz auf RT gebracht (Gelbfärbung der Lösung) und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Es fällt nach mehrmaligen Waschen mit 5 mL Hexan ein gelbes Öl an, das neben Stannol **30b(H)** und 6-Ring **31b(H)** weiter bisher unbekannte Verbindungen enthält.

$\delta$  <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 296 K): **30b(H)**: 24.1; **31b(H)**: -113.7; weitere Resonanzen : -109.0, -108.6, -105.0, -104.8;  $\delta$  <sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>, 296 K): 67.1.

In einem Schlenkkolben werden 395 mg (1.6534 mmol) an **2g(H)** in 10 mL Hexan gelöst. Die Lösung wird unter starkem Rühren auf -78°C gekühlt. Sie wird bei dieser Temperatur mit 10.1 mL einer 0.16366 M (1.6534 mmol) Toluol-Lösung an BPh<sub>3</sub> versetzt, wobei sich in kurzer Zeit ein weisser Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird kurz auf RT gebracht, wobei eine Gelbfärbung eintritt und anschließend nochmals für 5 min bei -78°C gerührt. Nach Erwärmen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Es fällt nach mehrmaligen Waschen mit 5 mL Hexan ein rotbraunes Öl an, das neben Stannol **30g(H)** und 6-Ring **31g(H)** weiter bisher unbekannte Verbindungen enthält.

#### **30g(Bu)**

$\delta$  <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 296 K): **30b(H)**: -23.3; **31b(H)**: -152.6; weitere Resonanzen: -14.5, -143.8.6, -181.1;  $\delta$  <sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>, 296 K): 68.2.

### ***Organoborierung von Diethynylstannanen mit Trispentafluorophenylboran am Beispiel von Dibutyldi(ethinyl)stannan***

In einem Schlenkkolben werden 5 mL (0.09375 mmol) einer 0.01875 M Lösung an **9** in Toluol bei -78°C vorgelegt. Dazu werden 510 µL einer 0.1836 M Hexan-Lösung an **2b(H)** gegeben. Die Lösung wird 30 min bei tiefer Temperatur gerührt und auf RT gebracht, wo sie weitere 30 min gerührt wird und sich leicht gelb verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden schnell im HV entfernt, wobei gelber Feststoff zurückbleibt. Der Feststoff wird komplett in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wieder aufgenommen um eventuelle Nebenreaktionen im Festkörper zu vermeiden. Beim schnellen Vermessen der Probe kann zuerst die Zwischenstufe **34b(H)** charakterisiert werden. Nach 16h ist diese vollständig abreagiert und der 6-Ring **35b(H)** entstanden.

Kristalle von **34g(H)** die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind konnten aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -26°C erhalten werden. Kristalle von **35g(H)** die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind konnten aus einer gesättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung bei RT erhalten werden.

In allen Fällen ist der Umsatz quantitativ (bestätigt durch NMR) und die Produkte sind gelbe Feststoffe.

#### **34b(H)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.83 (6H, t, CH<sub>3</sub>, 7.2 Hz), 0.98 (4H, t, CH<sub>2</sub>, 8.5 Hz), 1.05-1.16 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 1.22-1.32 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.12 [9.9] (1H, s), 6.30 [220.1] (1H, s, br).

#### **34d(H)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 2.34 [11.5] (1H, s), 6.26 [242.4] (1H, s, br), 7.22-7.28 (1H, m), 7.38-7.43 (4H, m).

#### **34g(H)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.60-1.70 (10H, m), 2.50 [6.8] (1H, s), 6.22 [243.8] (1H, s, br).

#### **35b(H)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (6H, t, CH<sub>3</sub>, 7.4 Hz), 1.01 (4H, t, CH<sub>2</sub>, 7.6 Hz), 1.19-1.31 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.52 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 7.91 [88.7] (2H, s).

#### **35d(H)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 6.85-7.60 (10H, m, Ph), 7.68 [88.7] (2H, s).

#### **35g(H)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.81-2.05 (10H, m), 7.94 [93.8] (2H, s).

### ***Organoborierung von Dialkynylstannanen mit Trialkylboranen (Et<sub>3</sub>B, Pr<sub>3</sub>B) am Beispiel von Dibutyldi(hexinyl)stannan (1:1-Reaktion) mit Et<sub>3</sub>B***

Man löst 235.5 mg (0.5954 mmol) **2b(Bu)** in 20 mL Hexan und kühlt diese Mischung unter Rühren auf -78°C. Zu dieser Mischung gibt man die äquimolare Menge an Et<sub>3</sub>B (58.4 mg, 86 µL, 0.5954 mmol). Nach 20 min wird die Reaktionsmischung auf RT gebracht und für weitere 15 min gerührt wurde (Gelbfärbung der Lösung). Anschließend entfernt man im HV alle flüchtigen Bestandteile und präpariert eine NMR-Probe. Es entsteht eine Mischung aus Stannol und 6-Ring. Die Zwischenstufe ist in den meisten Fällen spektroskopisch detektierbar (<sup>119</sup>Sn-NMR) und reagiert langsam innerhalb weniger Tage ab. In allen Fällen ist der Umsatz quantitativ (bestätigt durch NMR).

In allen Fällen sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgrund von Überlagerungen im Alkyl- bzw. Arylbereich unübersichtlich und schwer zuzuordnen. Aus diesem Grund wurde auf eine genauere Zurodnung verzichtet.

### ***Organoborierung von Dialkynylstannanen mit Trialkylboranen (Et<sub>3</sub>B, Pr<sub>3</sub>B) am Beispiel von Dibutyldi(hexinyl)stannan (Überschuss-Reaktion) mit Et<sub>3</sub>B***

#### **Route 1**

In einem mit Tropftrichter ausgestatteten Schlenkkolben werden 20 mL Et<sub>3</sub>B vorgelegt. Der Tropftrichter wird mit einer 5 mL 0.05 M Lösung des Alkins **2b(B)** in Hexan befüllt. Unter Rühren wird innerhalb von 10 min die Alkin-Lösung zugetropft. Anschließend wird das Triethylboran und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und eine NMR-Probe präpariert. Wird die NMR-Probe sofort vermessen, so lässt sich das Dialkenyl-Derivat [**25b(Bu)'**] nachweisen, dass innerhalb von ein bis zwei Tagen in den diborylierten Fünfring **25b(Bu)'** umlagert. Die Produkte fallen als leicht gelbe bis gelbe Öle an.

SICHERHEITSHINWEIS: Beim Öffnen des Schlenkkolbens ist das pyrophore Verhalten von Triethylboran zu beachten.

#### **Route 2**

Als weitere Methode bietet es sich an, einen Alkinmenge von 200 mg (0.5056 mmol) **2b(Bu)** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im NMR-Rohr vorzulegen und mittels Trockeneis-Isopropanol-Kühlbad einzufrieren. Nun wird mit der ca. 5fache Menge an Et<sub>3</sub>B (0.36 mL, 2.5 mmol) im Argon-Gegenstrom überschichtet. Die Probe wird verschlossen und

mehrfach (fünf bis sieben mal) kurz über den Gefrierpunkt erwärmt, kräftig geschüttelt und sofort wieder eingefroren. Die Probe kann direkt vermessen werden, wobei in den Spektren auf das überschüssige Triethylboran zu achten ist.

In allen Fällen ist der Umsatz quantitativ (bestätigt durch NMR). In allen Fällen sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgrund von Überlagerungen im Alkyl- bzw. Arylbereich unübersichtlich und schwer zuzuordnen. Aus diesem Grund wurde auf eine genauere Zurodnung verzichtet.

### ***Organoborierung von Dialkynylstannanen mit Triphenylboran***

In einem Schlenkkolben werden 365.2 mg (0.9232 mmol) an **2b(Bu)** in 10 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird unter starkem Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Sie wird bei dieser Temperatur mit 5.64 mL einer 0.16366 M (0.923 mmol) Toluol-Lösung an  $\text{BPh}_3$  versetzt und nach 60 min auf RT gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als gelb-oranges Öl an. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **33b(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.97 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.5 Hz), 1.03 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.3 Hz), 1.29 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.6 Hz), 1.40 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.5 Hz), 1.45-1.81 (12H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.52 [57.7] (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.8 Hz), 6.72-7.36 (15H, m, Ph).

In einem Schlenkkolben werden 410.5 mg (1.169 mmol) an **2g(Bu)** in 10 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird unter starkem Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Sie wird bei dieser Temperatur mit 7.14 mL einer 0.16366 M (1.168 mmol) Toluol-Lösung an  $\text{BPh}_3$  versetzt und nach 60 min auf RT gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als gelb-oranges Öl an. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **33g(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.85 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.4 Hz), 1.29 (4H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.4 Hz), 1.36 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.0 Hz), 1.51 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.98 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.63 [61.8] (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.9 Hz), 6.85-7.13 (15H, m, Ph).

### ***Organoborierung von Dialkynylstannanen mit Trispentafluorophenylboran***

In einem Schlenkkolben werden 78.3 mg (0.1981 mmol) an **2b(Bu)** in 10 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird unter starkem Rühren auf -78°C gekühlt. Sie wird bei dieser Temperatur mit 10.6 mL einer 0.01875 M (0.19875 mmol) Toluol-Lösung an **9** versetzt und nach 30 min Rühren bei -78°C schnell auf RT gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als hellgelbes Öl an. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> kann zunächst das reine Intermediat **38b(Bu)** ausgemacht werden, dass bei RT in ca. 10-12d zum 6-Ring **39b(Bu)** abreagiert. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **38b(Bu)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): eine genaue Zurodnung konnte aufgrund von Überlagerungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht getroffen werden.

#### **39b(Bu)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): eine genaue Zurodnung konnte aufgrund von Überlagerungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht getroffen werden.

In einem Schlenkkolben werden 283.5 mg (0.6514 mmol) an **2d(Bu)** in 10 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird unter starkem Rühren auf -78°C gekühlt. Sie wird bei dieser Temperatur mit 6.75 mL einer 0.09629 M (0.6500 mmol) Toluol-Lösung an **9** versetzt und nach 30 min Rühren bei -78°C schnell auf RT gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als hellgelbes Öl an. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> kann zunächst das reine Intermediat **38d(Bu)** ausgemacht werden, dass bei RT in ca. 10-12d zum 6-Ring **39d(Bu)** abreagiert. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **38d(Bu)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.51 (3H, t, 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.59 (3H, t, 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.79-0.89 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 0.89-1.00 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.07-1.22 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.33-1.45 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.73 (2H, t, 6.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.40 [95.4] (2H, t, 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.06-7.42 (6H, m, Ph), 7.70 [56.3] (4H, d, 7.1 Hz, Ph-*ortho*).

#### **39d(Bu)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.69 (4H, q, 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.14 (6H, m, CH<sub>3</sub>), 1.56 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.69 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 7.09-7.52 (6H, m 6H, Ph), 7.90 [62.3] (4H, d, 7.0 Hz, Ph-*ortho*).



### **Organoborierung von Bis(trimethylsilylethynyl)stannanen mit Trialkylboranen ( $\text{Et}_3\text{B}$ , $\text{Pr}_3\text{B}$ ) am Beispiel von Dibutylbis(trimethylsilylethynyl)stannan mit $\text{Et}_3\text{B}$**

In einem Schlenkkolben werden 269.5 mg (0.6308 mmol) an **2b(Si)** in 20 mL Hexan gelöst und unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man versetzt bei dieser Temperatur mit der äquimolaren Menge an  $\text{Et}_3\text{B}$  (61.8 mg, 91.3  $\mu\text{L}$ , 0.6308 mmol) und rührt für 75 min bei  $-78^\circ\text{C}$ . Die Lösung verfärbt sich leicht gelb. Die Reaktionsmischung wird auf RT gebracht und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als hellgelbes Öl an. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung kann zunächst das Alkynyl(alkenyl)stannan **20b(Si)** ausgemacht werden, dass bei RT in 1.5-4d zum Stannol **21b(Si)** abreagiert. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **20b(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  (Tol- $\text{d}_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.13 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.19 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen mit den Signalen des Endprodukts nicht zugeordnet werden.

#### **21b(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  (Tol- $\text{d}_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.10 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.20 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.17 (2H, q,  $\text{CH}_2$ , Et, 7.4 Hz), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

#### **20c(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.14 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.22 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen mit den Signalen des Endprodukts nicht zugeordnet werden.

#### **21c(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.19 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.29 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.79 (4H, q,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.9), 1.82 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.08 (2H, q,  $\text{CH}_2$ , 7.9 Hz), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

#### **21d(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): -0.22 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.10 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.87 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.4 Hz), 0.93 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et, 7.6 Hz), 1.30 (4H, q,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , 7.4), 2.16 (2H, q,  $\text{CH}_2$ , Et, 7.6 Hz), 1.82 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 7.10-7.21 (6H, m, Ph), 7.43 [45.3] (2H, m, Ph).

### 20g(Si)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.04 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.13 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen mit den Signalen des Endprodukts nicht zugeordnet werden.

### 21g(Si)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.10 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.21 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.94 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BEt}_2$ , 8.1 Hz), 1.01 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et, 7.1 Hz), 1.31 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 6.1), 1.36 (4H, q,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , 8.1), 1.42-1.62 (6H, m, m  $\text{CH}_2$ ), 2.20 (2H, q,  $\text{CH}_2$ , Et, 7.1 Hz), 1.82 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ).

### *Organoborierung von Bis(trimethylsilylethynyl)stannanen mit Triphenylboran*

In einem Schlenkkolben werden 354.1 mg (0.82857 mmol) an **2b(Si)** in 10 mL Toluol gelöst und unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man versetzt bei dieser Temperatur mit der äquimolaren Menge an  $\text{Ph}_3\text{B}$  (200.6 mg, 0.8285 mmol) in 5 mL Toluol und rührt für 25 min bei dieser Temperatur. Die Lösung wird auf RT gebracht und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als gelbes Öl an. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung kann kein Alkynyl(alkenyl)stannan ausgemacht werden. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR) an **32b(Si)**.

### 32b(Si)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): -0.03 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.01 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.01 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.4 Hz), 1.38 (4H, t,  $\text{CH}_2$ , 7.6), 1.46 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 6.55-6.81 (3H, m, Ph), 7.07-7.22 (5H, m, Ph), 7.66 (2H, m, Ph).

In einem Schlenkkolben werden 495.0 mg (1.2916 mmol) an **2g(Si)** in 10 mL Toluol gelöst und unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man versetzt bei dieser Temperatur mit der äquimolaren Menge einer 0.16366 M Toluol-Lösung an  $\text{Ph}_3\text{B}$  (7.9 mL, 1.2929 mmol) und rührt für 25 min bei dieser Temperatur. Die Lösung wird auf RT gebracht und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt fällt als gelbes Öl an. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung kann kein Alkynyl(alkenyl)stannan ausgemacht werden. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR) an **32g(Si)**.

### **32g(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.09 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.11 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.51-1.72 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.02-2.12 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 6.63-6.91 (3H, m, Ph), 7.02-7.26 (5H, m, Ph), 7.70 (2H, m, Ph).

### **Organoborierung von Bis(trimethylsilylethynyl)stannanen mit Trispentafluorophenylboran**

In einem Schlenkkolben werden 181.7 mg (0.4236 mmol) an **2b(Si)** in 15 mL Hexan gelöst und unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man versetzt bei dieser Temperatur mit 4.4 mL einer 0.09629 M Toluol-Lösung an **9** (0.4236 mmol) und rührt für 25 min bei dieser Temperatur. Die entstehende Suspension wird auf RT gebracht und 15 min weiter gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der entstandene weiss-gelbe Feststoff wird in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen. Überschüssiges Intermediat, dass in  $\text{C}_6\text{D}_6$  nicht löslich ist, kann abzentrifugiert und der Bodensatz als optische Reaktionskontrolle verwendet werden. Das Intermediat **36b(Si)** fällt als weiss-gelber Feststoff an. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR) und das Intermediat lagert innerhalb von 5d in das Stannol **37b(Si)** um.

### **36b(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): -0.12 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.05 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.9 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.3 Hz), 1.21-1.67 (12H, m,  $\text{CH}_2$ ).

### **37b(Si)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): -0.09 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.03 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.95 (6H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.4 Hz), 1.21-1.37 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.56-1.68 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ),

In einem Schlenkkolben werden 230.7 mg (0.4951 mmol) an **2d(Si)** in 15 mL Hexan gelöst und unter Rühren auf -78°C gekühlt. Man versetzt bei dieser Temperatur mit 6.24 mL einer 0.07921 M Toluol-Lösung an **9** (0.4951 mmol) und rührt für 25 min bei dieser Temperatur. Die entstehende Suspension wird auf RT gebracht und 15 min weiter gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der entstandene weiss-gelbe Feststoff wird in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen. Überschüssiges Intermediat, dass in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> nicht löslich ist, kann abzentrifugiert und der Bodensatz als optische Reaktionskontrolle verwendet werden. Das Intermediat **36d(Si)** fällt als weiss-gelber Feststoff an. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR) und das Intermediat lagert innerhalb von 5d in das Stannol **37d(Si)** um.

### **36d(Si)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.12 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 0.02 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 7.30-7.48 (6H, m), 7.93 [55.9](4H, d, 7.4 Hz).

### **37d(Si)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.14 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 0.00 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 7.30-7.46 (6H, m), 7.91 [55.6](4H, d, 6.9 Hz).

In einem Schlenkkolben werden 254.5 mg (0.6644 mmol) an **2g(Si)** in 15 mL Hexan gelöst und unter Rühren auf -78°C gekühlt. Man versetzt bei dieser Temperatur mit 6.9 mL einer 0.09629 M Toluol-Lösung an **9** (0.6644 mmol) und rührt für 25 min bei dieser Temperatur. Die entstehende Suspension wird auf RT gebracht und 15 min weiter gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der entstandene weiss-gelbe Feststoff wird in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen. Überschüssiges Intermediat, dass in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> nicht löslich ist, kann abzentrifugiert und der Bodensatz als optische Reaktionskontrolle verwendet werden. Das Intermediat **36g(Si)** fällt als weiss-gelber Feststoff an. Kristalle von **36g(Si)**, die zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignet sind, konnten aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -26°C erhalten werden. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR) und das Intermediat lagert innerhalb von 5d in das Stannol **37g(Si)** um.

### **36g(Si)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.14 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), -0.02 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 0.75-1.88 (10H, m).

### **37g(Si)**

$\delta$  <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 399.81 MHz, 296 K): -0.07 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 0.01 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 1.25-1.49 (6H, m), 1.77-1.93 (4H, m).

### 6.6.6 Darstellung von Bicyclen

Da die Reaktionen zu den Bicyclen meist unter den gleichen Parametern durchgeführt wurden (Stöchiometrie, Temperatur, Lösungsmittel, Zeit, Aufarbeitung) werden hier für jede unterschiedliche Vorgehensweise exemplarisch eine Synthese aufgeführt. Alle anderen Synthesen wurden analog durchgeführt.

#### ***Umsetzung von 2,5-unsubstituierten Stannolen mit Alkylisocyanaten am Beispiel von 15b(H) mit Ethylisocyanat***

Bei RT werden zu in situ in 20 mL Hexan hergestelltem Stannol **15b(H)** (1.0736 mmol) die äquimolare Menge an Ethylisocyanat (76.3 mg, 85  $\mu$ L, 1.0736 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 45 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

##### **42a(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.09 [55.2] (3H, s, SnMe), 0.29 [58.2] (3H, s, SnMe), 1.02-1.09/1.12-1.22, 0.84 (5H, m, m, t, BEt), 1.37-1.52/1.63-1.76, 1.03 (5H, m, m, t, 3-Et), 2.07-2.19/2.19-2.32, 0.64 (5H, m, m, t, 4-Et), 2.39 [60.7] (1H, s, 2-H), 3.05-3.18/3.24-3.26, 0.98 (5H, m, m, t NEt), 5.86 [140.2] (1H, s 5-H).

##### **42b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.23-2.48 (2H, m, 4-Et), 2.58 [65.2] (1H, s, 2-H), 3.26-3.47, (2H, m NEt), 5.96 [136.5] (1H, s 5-H), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

##### **42c(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.17-2.47 (2H, m, 4-Et), 2.74 [63.5] (1H, s, 2-H), 3.26-3.52, (2H, m NEt), 6.13 [134.6] (1H, s 5-H), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

##### **42d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.42 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et(3), 7.1 Hz), 0.64 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , BEt, 7.2 Hz), 0.76 (3H, t, 3H,  $\text{CH}_3$ , NEt, 7.8 Hz), 0.81-0.92/0.94-1.01 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , BEt), 1.05 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et(4), 7.3 Hz), 1.35-1.44/1.46-1.76 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , Et(4)), 2.14-2.24/2.26-2.36 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , Et(3)), 2.65 [71.1] (1H, s, 2-H), 2.72-2.81/2.98-3.06 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.93 [141.8] (1H, s, 1H, 5-H), 7.09-7.40 (10H, m,  $\text{Ph}_2$ ).

### 42e(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.63 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.4 Hz), 1.03 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.9 Hz), 3.37-3.50 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.96 [142.6] (1H, s, 5-H), 7.07-7.26 (10H, m, Bn), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 42f(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.41 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.3 Hz), 1.04 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.3 Hz), 3.07-3.39 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.74 [142.9] (1H, s, 5-H), 6.51-7.05 (8H, m, *p*-F-Bn), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 42g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.56 [65.4] (1H, s, 2-H), 3.12-3.30 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.94 [145.9] (1H, s, 5-H), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 43b(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{Tol-d}_8$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.35 [62.9] (1H, s, 2-H), 5.82 [135.1] (1H, s 5-H), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 50d(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.45 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et(3)), 7.2 Hz), 0.74 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , BEt, 7.2 Hz), 0.86 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , NEt, 7.4 Hz), 1.09 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et(4), 7.2 Hz), 2.67 [68.6] (1H, s, 2-H), 2.75-2.84/3.01-3.14 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.92 [142.3] (1H, s, 5-H), 7.13-7.24 (10H, m, Ph), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 50e(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 6.9 Hz), 1.07 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.25 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 1.35 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz), 5.89 [143.9] (1H, s, 5-H), 7.07-7.26 (10H, m, Bn), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 51b(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.37 [69.9] (1H, s, 2-H), 3.10-3.23/3.26-3.37 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.86 [135.2] (1H, s, 5-H), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 51d(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.61 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et(3)), 0.92 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , NEt, 7.9 Hz), 2.59 [77.9] (1H, s, 2-H), 2.91-3.02/3.11-3.19 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.96 [140.6] (1H, s, 5-H), 7.10-7.26 (10H, m, Ph), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 51e(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.75 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.2 Hz), 1.34 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.2 Hz), 3.42-3.51/3.53-3.61 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.94 [140.7] (1H, s, 5-H), 7.07-7.26 (10H, m, Bn), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

### 51g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.69 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , Et(3), 7.6 Hz), 1.00 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , NEt, 7.6 Hz), 2.43 [68.5] (1H, s, 2-H), 3.11-3.22/3.27-3.39 (2H, m,  $\text{CH}_2$ , NEt), 5.89 [145.8] (1H, s, 5-H), alle weiteren Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.



### **Umsetzung von 2,5-unsubstituierten Stannolen mit Arylisocyanaten am Beispiel von 15a(H) mit Phenylisocyanat**

Bei RT werden zu in situ in 15 mL Hexan hergestelltem Stannol **15a(H)** (0.9626 mmol) die äquimolare Menge an Phenylisocyanat (114.66 mg, 105  $\mu$ L, 0.9626 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12h bei RT in der Dunkelheit gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt.

Analog kann die Reaktionsmischung auch für 4h auf 60°C in der Dunkelheit erhitzt werden. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **44a(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.26 [56.4] (3H, s, SnMe), 0.39 [58.8] (3H, s, SnMe), 2.18-2.28/2.28-2.40, 0.65 (5H, m, m, t, 4-Et), 0.86-0.92/0.94-1.02, 0.81 (5H, m, m, t, BEt), 1.66-1.76/1.76-1.87, 1.11 (5H, m, m, t, 3-Et), 2.61 [67.2] (1H, s, 2-H), 5.99 [144.8] (1H, s, 5-H), 6.90-7.35 (5H, m, NPh).

#### **44d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.38-2.49/2.49-2.62, 0.71 (5H, m, m, t, 4-Et), 0.85-0.93/1.01-1.11, 0.96 (5H, m, m, t, BEt), 1.75-1.86/1.93-2.06, 1.28 (5H, m, m, t, 3-Et), 3.02 [69.2] (1H, s, 2-H), 6.21 [142.9] (1H, s 5-H), 6.94–7.77 (15H, m, SnPh/NPh).

#### **45d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 2.45-2.57/2.57-2.70, 0.79 (5H, m, m, t, 4-Et), 0.91-1.01/1.05-1.16, 1.07 (5H, m, m, t, BEt), 1.83-1.93/2.01-2.12, 1.35 (5H, m, m, t, 3-Et), 2.31 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -Tol), 3.09 [67.9] (1H, s, 2-H), 6.28 [143.1] (1H, s, 5-H), 6.82-7.82 (14H, m, SnPh/N-Tol).

#### **46b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 2.67 [64.1] (1H, s, 2-H)/2.57 [68.3] (1H, s, 2-H), 5.89 [136.9] (1H, s, 2-H)/5.97 [136.0] (1H, s, 5-H).

#### **47g(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 2.57 [69.9] (1H, s, 2-H), 3.53(1H, t, 9.3 Hz), 5.95 [146.5] (1H, s, 5-H).

### 52g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 0.96 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.6 Hz, 4-Et), 1.09 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz, BEt), 1.40 (3H, t,  $\text{CH}_3$ , 7.1 Hz, 3-Et), 2.97 [63.8] (1H, s, 2-H), 4.20 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 6.27 [147.3] (1H, s, 5-H).

### *Umsetzung von 2,5-unsubstituierten Stannolen mit Alkylisothiocyanaten am Beispiel von 15c(H) mit Methylisothiocyanat*

Bei RT werden zu in situ in 15 mL Hexan hergestelltem Stannol **15c(H)** (0.7183 mmol) die äquimolare Menge an Methylisothiocyanat (52.1 mg, 0.7138 mmol) in 15 mL Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12d bei RT in der Dunkelheit gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

### 48c(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 3.16 (3H, s, NMe), 3.68 [71.5] (1H, s, 5-H), 5.87 [136.2] (1H, s, 5-H).

### 48g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 3.18 (3H, s, NMe), 3.76 [72.6] (1H, s, 5-H), 5.89 [146.7] (1H, s, 5-H).

### 54c(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 0.77 (3H, t, BEt, 7.0 Hz), 3.17 (3H, s, NMe), 3.53 [80.3] (1H, s, 5-H), 5.88 [133.9] (1H, s, 5-H).

### 54g(H)

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 0.73 (3H, t, BEt, 7.2 Hz), 3.17 (3H, s, NMe), 3.56 [84.5] (1H, s, 5-H), 5.89 [144.5] (1H, s, 5-H).

### **Umsetzung von einer Mischung von Stannolen und 6-Ringen mit Isocyanaten**

Bei RT werden zu einer in situ in 15 mL Hexan hergestellten Mischung aus **25d(Bu)** und **26d(Bu)** (0.85 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2d(Bu)**) ein Überschuss an Ethylisocyanat (89.7 mg, 100  $\mu$ L, 1.27 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12h auf 50°C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass **26d(Bu)** komplett abreagiert hat, aber **25d(Bu)** noch vorhanden ist. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol und weiteres Erhitzen mit einem Überschuss an Ethylisocyanat auf 100°C bewirkt ein nur sehr langsames Abreagieren verbunden mit der Zersetzung des Stannols (polymerer Feststoff scheidet sich an der Glaswand ab).

#### **55d(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich.

Bei RT werden zu einer in situ in 20 mL Toluol hergestellten Mischung aus **25d(Bu)** und **26d(Bu)** (0.89 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2d(Bu)**) ein Überschuss an Phenylisocyanat (127.8 mg, 117  $\mu$ L, 1.07 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 60h auf 60°C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass **26d(Bu)** komplett abreagiert hat, aber **25d(Bu)** icht vollständig abreagiert hat. Auch hier ist Zersetzung des Stannols (polymerer Feststoff scheidet sich an der Glaswand ab) zu beobachten.

#### **56d(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich.

Bei RT werden zu einer in situ in 20 mL Toluol hergestellten Mischung aus **25d(Bu)** und **26d(Bu)** (0.89 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2d(Bu)**) ein Überschuss an Hexylisocyanat (149.6 mg, 154  $\mu$ L, 1.06 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20h auf 60°C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass **26d(Bu)** komplett abreagiert hat, aber **25d(Bu)** icht vollständig abreagiert hat. Auch hier ist Zersetzung des Stannols (polymerer Feststoff scheidet sich an der Glaswand ab) zu beobachten.

### **57d(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich.

Bei RT werden zu einer in situ hergestellten Mischung aus **25b(Bu)** und **26b(Bu)** (1.20 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2b(Bu)**), die in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst wurde ein Überschuss an Hexylisocyanat (198 mg, 204  $\mu$ L, 1.40 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem NMR-Rohr abgeschmolzen und auf 70°C erhitzt. Die Probe wird in zeitlichen Abständen (nach 2h, nach 12h, nach 60h, nach 7d, nach 10d) NMR-spektroskopisch untersucht. Nach kurzer Zeit (wenigen Stunden) ist **26b(Bu)** vollständig abreagiert und nach 7d ist die Reaktion nahezu vollständig abgeschlossen. Auch nach weiterem Heizen konnte keine Zersetzung von **55b(Bu)** festgestellt werden.

### **56b(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich.

### **Umsetzung von 1,4-Stannabora-3,4,5-triphenyl-cyclohexa-2,5-dienen mit Isocyanaten**

Bei RT werden zu in situ in 10 mL Toluol hergestelltem 1,4-Stannabora-2,6-dibutyl-3,4,5-triphenylcyclohexa-2,5-dien **33b(Bu)** (1.503 mmol) die äquimolare Menge an Ethylisocyanat (106.8 mg, 119  $\mu$ L, 1.503 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3h bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile anschließend im HV entfernt. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **58b(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): eine genaue Zuordnung ist aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht möglich.

Bei RT werden zu in situ in 10 mL Toluol hergestelltem 1,4-Stannabora-2,6-dibutyl-3,4,5-triphenylcyclohexa-2,5-dien **33g(Bu)** (1.428 mmol) die äquimolare Menge an Ethylisocyanat (101.5 mg, 113  $\mu$ L, 1.428 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3h bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile anschließend im HV entfernt. Der Umsatz ist quantitativ (bestätigt durch NMR).

#### **58g(Bu)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): eine genaue Zuordnung ist aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht möglich.

### 6.6.7 Alkoholyse der erhaltenen Bicyclen

Bei RT werden zu dem in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in situ hergestellten Bicyclus **42a(H)** (1.20 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2a(H)**) 2.9 mmol Methanol zugegeben (92.9 mg, 118 µL). Die Reaktionsmischung wird für 3h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit 5 mL Hexan gewaschen und dieses ebenfalls im HV entfernt. Der zurückgebliebene weissgelbe ölig-feste Rückstand wird in 10 mL Hexan aufgenommen und der weisse Feststoff dekantiert. Die überstehende Lösung wird verworfen. Es entsteht **59a(H)** als weisser Feststoff in einer Ausbeute von 61%. Kristalle die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren konnten aus einer Et<sub>2</sub>O:Hexan-Lösung 1:1 bei -26°C erhalten werden.

In analoger Vorgehensweise mit Monodeuteromethanol MeOD kann **59a(H)-D** erhalten werden.

#### **59a(H)**

Ausbeute: 241.6 mg (0.732 mmol) 61.0 %, weisser Feststoff, Schmp. 63-67°C (Zers.).

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.29 [56.4] (3H, s, SnMe), 0.33 [56.9] (3H, s, SnMe), 1.55 [43.4] (1H, d, 16.3 Hz, 5-H), 1.83 [33.2] (1H, d, 16.3 Hz, 5-H), 1.90-2.02/2.23-2.33, 0.93 (5H, m, m, t, 4-Et), 2.13-2.23, 1.02 (5H, m, t, 3-Et), 3.06 [52.8] (1H, s, 2-H), 3.10-3.32, 1.03 (5H, m, t, NEt), 5.24 (1H, s, br, NH).

#### **59a(H)-D**

$\delta$  <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.23 [56.5] (3H, s, SnMe), 0.27 [56.9] (3H, s, SnMe), 1.48 [42.0] (1H, s, 5-H), 1.83 [31.7] (1H, s, 5-H), 1.82-1.95/2.18-2.28, 0.87 (5H, m, m, t, 4-Et), 2.02-2.18, 0.98 (5H, m, t, 3-Et), 3.00 [52.5] (1H, s, 2-H), 3.07-3.22, 1.03 (5H, m, t, NEt), 5.22 (1H, s, br, NH).

Bei RT werden zu dem in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in situ hergestellten Bicyclus **42b(H)** (1.23 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2b(H)**) 2.46 mmol Methanol zugegeben (94.9 mg, 120.2 µL). Die Reaktionsmischung wird für 3h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit 5 mL Hexan gewaschen und dieses ebenfalls im HV entfernt. Der zurückgebliebene gelbe ölig Rückstand wird bei -20°C mit 10 mL kaltem Hexan aufgenommen und der weisse Feststoff dekantiert. Es entsteht **59b(H)** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 53%.

### **59b(H)**

Ausbeute: 270.0 mg (0.6519 mmol) 53.0 %, farbloses Öl.

δ <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurden nur die klar ersichtlichen Signale zugeordnet 1.88 [29.8] (1H, d, 16.2 Hz, 5-H), 3.13 [50.0] (1H, s, 2-H), 5.34 (1H, s, br, NH).

Bei RT werden zu dem in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in situ hergestellten Bicyclus **42d(H)** (1.10 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2d(H)**) 2.65 mmol Methanol zugegeben (84.9 mg, 107.5 µL). Die Reaktionsmischung wird für 3h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit 5 mL Hexan gewaschen und dieses ebenfalls im HV entfernt. Der zurückgebliebene gelbe ölig Rückstand wird bei -20°C mit 10 mL kaltem Hexan aufgenommen und der weisse Feststoff dekantiert. Es entsteht **59d(H)** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 48%.

### **59d(H)**

Ausbeute: 239.8 mg (0.528 mmol) 48.0 %, farbloses Öl.

δ <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 1.98 [45.3] (1H, d, 16.3 Hz, 5-H), 2.27-2.36, 0.83 (5H, m, t, 4-Et), 2.28 [33.7] (1H, d, 16.3 Hz, 5-H), 2.36-2.45, 1.02 (5H, m, t, 3-Et), 2.94-3.12, 1.14 (5H, m, t, NEt), 3.45 [56.6] (1H, s, 2-H), 5.33 (1H, s, br, NH), 7.18–7.78 (10H, m, SnPh).

### 6.6.8 Weitere Umsetzungen

#### **Reaktionen von 15g(H) und 18g(H) mit Cyclohexylisoselenocyanat 41**

Bei RT werden zu dem in 20 mL Hexan in situ hergestellten Stannol **15g(H)** (1.35 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2g(H)**) die äquimolare Menge an Cyclohexylisoselenocyanat **41** (255.2 mg, 1.35 mmol) gegeben. Nach 1h Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, wobei ein brauner ölig-fester Rückstand zurückbleibt. Nachdem mittels NMR-Spektroskopie festgestellt wurde, dass der Umsatz nicht vollständig ist, wird die NMR-Probe erneut in Hexan gelöst und mit einem Überschuss an **41** versetzt. Nach weiteren 3h bei RT werden die flüchtigen Bestandteile erneut im HV entfernt. Der Umsatz ist zu **60g** quantitativ (laut NMR), begleitet von Zersetzung der organischen Reste. In analoger Weise kann mit **18g(H)** als Ausgangsstannol vorgegangen werden.

#### **59d(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Eine genaue Zuordnung wurde aufgrund von Überlagerungen nicht getroffen.

#### **Reaktion von 15b(H) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)**

Bei RT werden zu dem in 20 mL Hexan in situ hergestellten Stannol **15b(H)** (1.853 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2b(H)**) die äquimolare Menge (382.3 mg, 1,853 mmol) an DCC in 10 mL zugegeben. Die Reaktionslösung wird 4 d bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt. Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung kann eindeutig **61b(H)** als Hauptprodukt neben Bicyclus **61b(H)'** (ca. 12%) und geringen Mengen einer bisher unbekannten Verbindung festgestellt werden.

#### **61b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): Aufgrund von Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden nur die olefinischen Protonen zugeordnet; 6.29 [137.7] (1H, s), 6.63 [123.8] (1H, s); **61b(H)**: 5.96 [131.2] (1H, s).



### **Reaktion von 15b(H) und 15g(H) mit Bistrimethylstannylacetylen 1a(Sn)**

Bei RT werden zu dem in 20 mL Hexan in situ hergestellten Stannol **15b(H)** (1.65 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2g(H)**) die äquimolare Menge an **1a(Sn)** (584.0 mg, 1.65 mmol) in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Umsatz zu **63b(H)** ist quantitativ (laut NMR).

#### **63b(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.24 [51.8] (s, 9H), 0.26 [53.2] (s, 9H), 0.85-1.80 (m, 33H), 3.26 [76.2] [34.2] (s, 1H), 5.85 [148.6] [15.6] (s, 1H).

Bei RT werden zu dem in 20 mL Hexan in situ hergestellten Stannol **15g(H)** (1.10 mmol bezogen auf das Ausgangsalkin **2g(H)**) die äquimolare Menge an **1a(Sn)** (389.5 mg, 1.10 mmol) in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Umsatz zu **63g(H)** ist quantitativ (laut NMR).

#### **63g(H)**

$\delta$   $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 399.81 MHz, 296 K): 0.16 [52.8] (s, 9H), 0.18 [52.8] (s, 9H), 0.77-2.35 (m, 25H), 3.25 [79.3] [35.3] (s, 1H), 5.87 [141.1] [15.9] (s, 1H).

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., deGruyter, Berlin, **2007**.
- [2] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [3] G. Köbler, *Wörterbuch des althochdeutschen Sprachschatzes*, Schöningh, München, **1999**.
- [4] <http://www.auxilium-online.net/wb/woerterbuch.php> am 25.11.2010.
- [5] W. Schröter, K.H. Lautenschläger, H. Bibrack, *Chemie - Fakten und Gesetze*, 14. Aufl., VEB-Fachbuchverlag Leipzig, Köln, **1997**.
- [6] H.-D. Hardt, *Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente*, Thieme, Stuttgart, **1987**.
- [7] <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinn> am 25.11.2010.
- [8] A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.
- [9] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1849**, 2, 263.
- [10] a) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 85, 329; E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1850**, 2, 267.
- [11] E. Frankland, *Liebigs Ann Chem.* **1849**, 71, 171.
- [12] einige Beispiele sind hier genannt: a) A.G. Davies, *Organotin Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, **1987**; c) A.G. Davies, M. Gielen, K.H. Pannel, E.W. Tiekink, *Tin Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **2008**; d) Z. Rappoport, *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds Vol. 1*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **1995**; e) Z. Rappoport, *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds Vol. 2*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **2002**.
- [13] E. Krause, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 2165.
- [14] D. Milstein, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636.
- [15] einige Beispiele sind hier genannt: a) V. Mascitti, *Stille coupling*, in *Name Reactions for Homologations Pt.1*, John Wiley & Sons, Ltd. Hoboken, **2009**, S. 133-162; b) P. Espinet, M. Genov, *Cross-coupling of organotin compounds for carbon-carbon bond formation in Tin Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, Ed.(s) A.G. Davies, **2008**, S. 561-578; c) V. Farina, V. Krishnamurthy, W.J. Scott, *Org. React.* **1997**, 50, S. 1-652.

- [16] a) A.L. Casado, P. Espinet, *Organometallics*, **1998**, 17, 954; b) A.L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8978; c) L.S. Santos, G.B. Rosso, R.A. Pilli, M.N. Eberlin, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5809.
- [17] S. Pascual, A.M. Echavarren, *Stille cross-coupling for the synthesis of natural products in Tin Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, Ed.(s) A.G. Davies, **2008**, S. 579-606.
- [18] C.J. Evans, S.J. Karpel, *J. Organomet. Chem. Library*, **1985**, 16.
- [19] <http://de.wikipedia.org/wiki/Tributylzinn> am 25.11.2010.
- [20] einige Übersichtsartikel sind hier aufgeführt: a) M. Gielen, M. Biesemans, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 440; b) D. De Vos, R. Willem, M. Gielen, K.E. Van Wingerden, K. Nooter, *Met.-Based Drugs*, **1998**, 5, 179; c) M. Gielen, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 41; d) M. Gielen, *Met.-Based Drugs*, **1995**, 2, 99; e) M. Gielen, *Met.-Based Drugs* **1994**, 1, 213; M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, 16, 481; f) M. Gielen, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 870.
- [21] a) M. Nath, S. Pokharia, G. Eng, X. Song, A. Kumar, M. Gielen, R. Willem, M. Biesemans, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 460; b) ) M. Gielen, M. Biesemans, R. Willem, E.R.T. Tiekink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 445; c) V.I. Bregadze, S.A. Glazun, P.V. Petrovskii, Z.A. Starikova, V.Y. Rochev, H. Dalil, M. Biesemans, R. Willem, M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 453.
- [22] a) G. Bähr, S. Pawlenka, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Band XI/6*, Thieme, Stuttgart, **1978**; b) Schering AG, *Organozinnverbindungen - Hinweise zur Toxikologie und sicheren Handhabung*, 2. Aufl., Berlin, **1988**, c) J.M. van der Kerk, *Chem. Ztg.* **1975**, 99, 26; d) A. Bokranz, H. Plum, *Fortschr. chem. Forsch.* **1971**, 16, 365.
- [23] a) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 190; b) N.F. Cardarelli, *Considering Tin as a Vital Nutrient in Tin as a Vital Nutrient*, CRC Press Boca Raton, Ed.(s) N.F. Cardarelli, **1986**, S.5-34 und darin zitierte Literatur.
- [24] a) Eintrag zu Trimethylzinnchlorid, *GESTIS Gefahrstoffinformationssystem des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*; b) A.W. Brown, W.N. Aldridge, B.W. Street, R.D. Verschoyle, *Am. J. Path.* **1979**, 97, 59.
- [25] a) Eintrag zu Tributylzinnchlorid, *GESTIS Gefahrstoffinformationssystem des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung zu Trimethylzinnchlorid*; am 26.11.2010; b) J. Marhold, *Organicke Latky in Prehled*

*Prumyslove Toxikologie*, Avicenum Prague, **1986**, S. 1250; Merck KGaA, *Sicherheitsdatenblatt zu Trimethylzinnchlorid*, am 26.11.2010.

[26] Merck KGaA, *Sicherheitsdatenblatt zu Dimethylzinndichlorid*, am 26.11.2010.

[27] Sigma-Aldrich Corporation, *Sicherheitsdatenblatt zu Dibutylzinndichlorid*, am 26.11.2010.

[28] Sigma-Aldrich Corporation, *Sicherheitsdatenblatt zu Methylzinntrichlorid*, am 26.11.2010.

[29] a) Eintrag zu Butylzinntrichlorid, *GESTIS Gefahrstoffinformationssystem des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung zu Trimethylzinnchlorid*; am 26.11.2010; b) J. Marhold, *Organicke Latky in Prehled Prumyslove Toxikologie*, Avicenum Prague, **1986**, S. 1245.

[30] a) J.S. Thayer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 76, 265; b) C. Rey, L.S. Weitemann, R. Besser, *Schweizer Med. Wochenschr.* **1983**, 113, 1172; c) P. Poitou, B. Marignac, S. Certin, D. Gradiski, *Ann. Pharm. Fr.* **1978**, 36, 569; d) A.P. Li, R. Dahl, J.O. Hill, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1982**, 64, 482; e) J. Westendorf, H. Marquardt, *Arzneien Forsch.* **1986**, 36, 1263.

[31] a) B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1990**, 26, 48; b) B. Wrackmeyer, *Mod. Magn. Res.* **2006**, 1, 457; c) B. Wrackmeyer, *NMR spectroscopy of tin compounds in Tin Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, Ed.(s) A.G. Davies, **2008**, 17-52; d) B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **1999**, 38, 203.

[32] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 3.

[33] H. Vermehren, F. Struwe, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., VCH Leipzig, **1926**, S. B11 ff.

[34] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bor> am 25.11.2010.

[35] a) A. Karadimitris, C. Scott, D. Netzer, A. Gany, *J. Propul. Power* **1991**, 7, 341; b) E.A. Weilmuenster, *J. Ind. Eng. Chem.* **1957**, 49, 1337.

[36] einige Übersichtsartikel finden sich hier: a) A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, *Int. Mater. Rev.* **2010**, 55, 4; b) P.G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, M.K. Aghajanian, *Cer. Eng. Sci. Pro.* **2009**, 29, 163; c) C.Y. Zhi, Y. Bando, C.C. Tang, Q. Huang, D. Golberg, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 3900; d) J. Eichler, C. Lesniak, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 1105; e) H. Schmidt, *Soft Mater.* **2007**, 4, 143.

- [37] a) R. Koester, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2294; B. Wrackmeyer, *Chem. unserer Zeit*, **2000**, 34, 288; c) R. Köster, M.A. Grassberger, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 218.
- [38] einige aktuelle Beispiele sind aufgeführt: a) A. Himmelsbach, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2012; b) M. Finze, J.A.P. Sprenger, B.B. Schaack, *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 2708; c) M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 947; d) T. Kueppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C.W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6346; e) E. Bernhardt, D.J. Brauer, M. Finze, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2927.
- [39] a) H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 399; b) H. Steinberger, R.J. Brotherton, W.G. Woods, *Organoboron Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1966**; c) H.C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, John Wiley & Sons, New York, **1975**; d) Houben-Weyl, *Organoborverbindungen*, 13-3, **1984**.
- [40] einige Übersichtsartikel finden sich hier: a) L.M. Rendina, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 8224; b) N.S. Hosmane, Y. Zhu, J.A. Maguire, S.N. Hosmane, A. Chakrabarti, *Main Group Chem.* **2010**, 9, 153; c) R.F. Barth, *Appl. Radiat. Isot.* **2009**, 67, S3; d) T. Yamamoto, K. Nakai, A. Matsumura, *Neurolog. Surg.* **2008**, 36, 293; e) Y. Zhu, K.C. Yan, J.A. Maguire, N.A. Hosmane, *Curr. Chem. Biol.* **2007**, 1, 141.
- [41] a) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891; b) G. Ullrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184; und darin zitierte Literatur.
- [42] einige Beispiele sind hier genannt: a) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 566; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393; c) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786; d) H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1925; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1893; e) C.E. Anderson, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, *Organometallics*, **2008**, 27, 6381; f) H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924.
- [43] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science*, **2010**, 328, 345.
- [44] a) S.J. Geier, D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3476; b) D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 17, 3129; c) D.W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535; d) R. Pietschnig, J. Beckmann, *Nachr. Chem.* **2009**, 57, 221; e) P.P. Power, *Nature*, **2010**, 463, 171.

- [45] D.W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46.
- [46] a) J. Chunfang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics*, **2010**, 29, 125; b) C. Chen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Com.* **2010**, 46, 3580; c) T. Voss, C. Chen, G. Kehr, E. Nauha, G. Erker, D.W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3005.
- [47] a) S. Schwendemann, T.A. Tumay, K.V. Axenov, I. Peuser, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2010**, 29, 1067; b) K.V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3454; c) S. Grimme, H. Kruse, L. Görigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1402; d) P.A. Chase, D.W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7433; e) G. Eros, H. Mehdi, I. Papai, T.A. Rokob, P. Kiraly, G. Tarkanyi, T. Soos, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6559.
- [48] C.M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D.W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6643.
- [49] F.H. Stephens, R.T. Baker, M.H. Matus, D.J. Grant, D.A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 746; b) T.W. Graham, C.-W. Tsang, X. Chen, R. Guo, W. Jia, S.-M. Lu, C. Sui-Seng, C.B. Ewart, A. Lough, D. Amoroso, K. Abdur-Rashid, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8708 und darin zitierte Literatur.
- [50] W.N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 89, 685.
- [51] H.C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 675.
- [52] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 671.
- [53] a) *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8300; b) <http://www.zeit.de/wissen/2010-10/chemie-nobelpreistrager> am 26.11.2010; c) <http://www.zeit.de/wissen/2010-10/Interview-Chemienobelpreis-2010> am 26.11.2010; d) X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9231; *Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047.
- [54] einige Übersichtsartikel finden sich hier: a) N. Miyaura, Norio; K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866; c) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 419; d) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1979**, 95, 2457; e) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
- [55] T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4685.

- [56] a) A.R. Siedle, *Ann. Rep. NMR Spec.* **1988**, 20, 205; b) B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spec.* **1988**, 20, 61; c) A.R. Siedle, *Ann. Rep. NMR Spec.* **1982**, 12, 177; d) B. Wrackmeyer, *Mod. Magn. Res.* **2006**, 1, 451.
- [57] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 108, C21.
- [58] a) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 132, 213; b) G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 1400.
- [59] A. Sebald, Dissertation, Universität München **1983**.
- [60] B. Wrackmeyer, A. Pedall, J. Weidinger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 649, 225.
- [61] a) B. Wrackmeyer, *Heteroat. Chem.* **2006**, 17, 188. b) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 125.
- [62] B. Wrackmeyer, B.H. Kenner-Hofmann, W. Milius, P. Thoma, O.L. Tok, M. Herberhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 101.
- [63] B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1361.
- [64] B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebald, J. Kümmerlen, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1597
- [65] B. Wrackmeyer, S. Kundler, W. Milius, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 333.
- [66] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1370.
- [67] Einige Ausnahmen sind literaturbekannt: a) B. Wrackmeyer, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1709; b) B. Wrackmeyer, O.L. Tok, A. Khan, A. Badshah, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 1249; c) B. Wrackmeyer, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 855; d) B. Wrackmeyer, S.T. Abu-Orabi, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1603.
- [68] B. Wrackmeyer, O.L. Tok; *Siloles, Germoles, Stannoles, and Plumboles in Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 15, Ed.(s) A. Katritzky, C. Ramsdon, E. Scriven, R. Taylor, Elsevier B.V. Kidlington, **2007**, S. 1181-1223; und darin zitierte Literatur.
- [69] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 153, 153.
- [70] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1037.
- [71] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 437.
- [72] B. Wrackmeyer, G. Kehr, J. Süß, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2221.
- [73] a) K. Shishido, Y. Takeda, J. Kinugawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 538; b) F.J. Bajer, H.W. Post, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1422.
- [74] a) J. Holecek, A. Lycka, K. Handlir, M. Nadvornik, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1990**, 55, 1193; b) J. Holecek, A. Lycka, K. Handlir, M. Nadvornik, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1988**, 53, 571.

- [75] a) L. Verdonck, G.P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 143; b) L. Verdonck, G.P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 532.
- [76] B. Wrackmeyer, U. Klaus, W. Milius, E. Klaus, T. Schaller, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 235.
- [77] A. Stock, F. Zeidler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54b*, 531.
- [78] R. Köster, G. Griaznow, W. Larbig, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 1.
- [79] E. Krause, R. Nitsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54b*, 2784.
- [80] a) E. Krause, P. Nobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64b*, 2112; b) P.A. McCusker, F.M. Rossi, J.H. Bright, G.F. Hennion, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2889.
- [81] A. Suzuki, *Modern Arene Chemistry*, Ed(s). D. Astruc, Wiley-VCH, Weinheim **2002**, S. 53-106.
- [82] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883.
- [83] a) R. Roesler, B. J.N. Har, W.E. Piers, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4300; b) D.J. Parks, W.E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440; c) D.J. Harrison, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1398.
- [84] a) X. Zhou, H. Okamura, S. Nagata, *Chemosphere*, **2007**, *67*, 1904; b) D.M. Updegraff, *US Patent*, **1965**, 3211679 19651012; Application: US 19590218; c) D.M. Updegraff, *J. Infect. Diseases*, **1964**, *114*, 304; d) T. Yamano, H. Ohashi, *JP Patent*, **2000**, 2000044574 A 20000215; Application: JP 98-227671 19980728.
- [85] W.L. Jia, M.J. Moran, Y.Y. Yuan, Z.H. Lu, S. Wang, *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 3326 und darin enthaltene Literatur.
- [86] a) N. Miyaura, *Science of Synthesis*, Vol. 6, (Vol.-Ed. D. Kaufmann), Thieme Stuttgart, **2004**, S. 677-696; b) T. Ishiyama, Y. Nobuta, J.F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924; c) J.Y. Cho, M.K. Tse, D. Holmes, R.E. Maleczka, Jr., M.R. Smith, III, *Science* **2002**, *295*, 305.
- [87] R. Köster, K. Reinert, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 521.
- [88] R. Köster, G. Benedikt, W. Larbig, K. Reinert, G. Rotermund, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1079.
- [89] R. Köster, G. Benedikt, W. Fenzl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *702*, 197.
- [90] E. Krause, R. Nitsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55b*, 1261.
- [91] A.G. Massey, A.J. Park. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [92] R. Köster, H.G. Willemsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1843.



- [93] B. Wrackmeyer, P. Thoma, R. Kempe, G. Glatz, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **2010**, *75*, 743.
- [94] a) P. Thoma, *Diplomarbeit*, **2006**, Universität Bayreuth; b) B. Wrackmeyer, P. Thoma, W. Milius, in Vorbereitung.
- [95] F. Zettler, H.D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 157.
- [96] R. Boese, D. Blaeser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W.A. Brett, P.R. Schleyer, M. Bühl, N.J.R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 314.
- [97] D.J. Brauer, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Section B*, **1973**, *29*, 1684.
- [98] R. Köster, H.G. Willemsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *704*, 1843.
- [99] H.W. Smith, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1060.
- [100] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, K.K. Kundu, M.E. Molla, J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 13.
- [101] R.J. Wehmschulte, A.A. Diaz, M.A. Khan, *Organometallics*, **2003**, *22*, 83.
- [102] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 899.
- [103] L. Hedberg, K. Hedberg, D.A. Kohler, D.M. Ritter, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3430.
- [104] B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.* **1979**, *12*, 227.
- [105] H. Hong, T.C. Chung, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 58.
- [106] V. Mlynarek, *Progr. NMR Spectrosc.* **1986**, *18*, 277.
- [107] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press Oxford, **1961**, S. 305-315.
- [108] G.T. Crisp, *Science of Synthesis*, **2002**, *5*, S. 466.
- [109] a) G.T. Crisp, *Science of Synthesis*, **2002**, *5*, 464, b) G.T. Crisp, *Science of Synthesis*, **2002**, *5*, S. 463.
- [110] B. Jousseau, *Science of Synthesis*, **2002**, *5*, 401.
- [111] B. Wrackmeyer, P. Thoma, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1469.
- [112] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier Oxford, **1988**, S. 113.
- [113] B. Wrackmeyer, O.L. Tok, P. Thoma, *ARKIVOC*, **2008**, *5*, 6.
- [114] B. Wrackmeyer, E. Khan, A. Badshah, E. Molla, P. Thoma, O.L. Tok, W. Milius, R. Kempe, J. Senker, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 119.

- [115] B. Wrackmeyer, in *Organometallic Synthesis Vol. 3*; Ed.(s) R. B. King, J.J. Eisch, Elsevier, New York, **1986**, S. 572.
- [116] W.E. Davidsohn, M. C. Henry, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 73.
- [117] a) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 137; b) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 331.
- [118] a) P. Jaumier, B. Jousseau, M. Lahcini, Mohammed, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 402; b) S.D. Ibekwe, M.J. Newlands, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4608; c) N.V. Komarov, A.A., Andreev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1981**, 261, 103; d) V.V. Korshak, A.M. Sladkov, L.K. Luneva, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1962**, 2251; e) A.N. Nesmeyanov, A.E. Borisov, G.N. Shvedova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1970**, 1445; f) S. Lamande-Langle, M. Abarbri, J. Thibonnet, A. Duchene, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2368.
- [119] a) B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Progr. NMR Spectrosc.* **1990**, 22, 209; b) B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **1981**, 42, 287; c) S. Kersch, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 514; d) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 353; e) A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta*, **1981**, 37A, 365.
- [120] a) J.H. Horner, P.J. Squatrito, N. McGuire, J.P. Riebenspies, M. Newcomb *Organometallics*, **1991**, 10, 1741; b) A. Donovan, J. Forbes, P. Dorff, P. Schaffer, J. Babich, J.F. Valliant *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 35.
- [121] a) E.N. Malsen, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1968**, 24, 434; b) G.S. Pawley, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1970**, 26, 289.
- [122] B. Wrackmeyer, E. Khan, S. Bayer, O.L. Tok, E.V. Klimkina, W. Milius, R. Kempe, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 725.
- [123] a) L. Engelhardt, W.P. Leung, C.L. Raston, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **1982**, 35, 2383; b) R.F. Bryan, P.T. Greene, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 16, 2549; c) J.S. Tse, F.L. Lee, E.J. Gabe, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 1876; d) P. Apodaca, F. Cervantes-Lee, K.H. Pannell, *Main Group Met. Chem.* **2001**, 24, 597.
- [124] B. Wrackmeyer, G. Kehr, D. Wettinger, W. Milius, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 16, 445.
- [125] a) R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1973**, 29, 131; b) N.B. Wilding, J. Crain, P.D. Hattson, G. Bushnell-Wye, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1993**, 49, 320.

- [126] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme Stuttgart, **2002**.
- [127] <http://www2.sisweb.com/mstools/isotope.htm> am 09.05.2009.
- [128] B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 16, 305.
- [129] einige Beispiele: a) B. Wrackmeyer, R. Zentgraf, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1978**, 402; b) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 237; c) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 1.
- [130] B. Wrackmeyer, W. Milius, O.L. Tok, Y.N. Bubnov, *Chemistry*, **2002**, 8, 1537.
- [131] ausgewählte Beispiele: a) A.B. Flynn, W.W. Ogilvie, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4698; b) S.C. Pellegrinet, M.A. Silvia, J.M. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8832 und darin zitierte Quellen; c) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457; d) J.C. Colberg, A. Rane, J. Vaquer, J.A. Soderquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6065 und darin zitierte Quellen.
- [132] ausgewählte Beispiele: a) A. Pelter, R.T. Pardasani, P. Pardasani, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 7739; b) M.A. Kropp, M. Baillargeon, K.M. Park, K. Bhamidapaty, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2155.
- [133] K.B. Koplin, D.J.H. Emslie, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2716.
- [134] a) C. Bihlmayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1265; b) C. Bihlmayer, S.T. Abu-Orabi, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 25; c) K. Horchler, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1990**.
- [135] a) B. Wrackmeyer, H. Vollrath, *Main Group Met. Chem.* **1996**, 19, 215; b) B. Wrackmeyer, H. Vollrath, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 515; c) H. Vollrath, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1998**.
- [136] C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13594.
- [137] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, K. Shahid, W. Milius, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 399.
- [138] T. Birchall, V. Manivannan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2671.
- [139] D. Alberti, K.-R. Pörschke, *Organometallics*, **2004**, 23, 1459.
- [140] a) J. Hilton, L.H. Sutcliffe, *Progr. NMR Spectrosc.* **1975**, 10, 27; b) G. Yamamoto, M. Öki, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1913; c) S. Kersch, *Dissertation*, LMU München, **1986**.
- [141] P.N. Horton, M.B. Hursthouse, M.A. Beckett, M.P. Rugen-Hankey, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2004**, 60, o2204.

- [142] für 4-Carboxyphenylboronäure Moonhydrat: N. SeethalLekshmi, V.R. Pedireddi, *Cryst. Growth. Des.* **2007**, 7, 944.
- [143] für 4-Bromophenylboronsäure: M.R. Shimpi, N. SeethalLekshmi, V.R. Pedireddi, *Cryst. Growth. Des.* **2007**, 7, 1958; Z.V. Zwonkova, V.P. Gluskova, *Crystallogr. Rep.* **1958**, 3, 559.
- [144] für 4-Formylphenylboronsäure: H. Feulner, G. Linti, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1841; F.R. Fronczek, N.N. St. Luce, R.M. Strongin, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, 57, 1423.
- [145] für Phenylnitronylnitroxid-Radikal Phenylboronsäure: T. Akita, Y. Mazaki, K. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1995**, 1861; Y. Pontillon, T. Akita, A. Grand, K. Kobayashi, E. Lelievre-Berna, J. Pecaut, E. Ressouche, J. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10126.
- [146] für rac-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenboronsäure: J.C. Norrild, I. Sotofte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 727.
- [147] B. Wrackmeyer, M.H. Bhatti, S. Ali, O.L. Tok, Y.N. Bubnov, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 146.
- [148] B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in Houben-Weyl *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, Thieme, **1984**, S. 377.
- [149] a) S. Bayer, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2005**; b) E. Khan, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2008**; c) E. Khan, S. Bayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 47; d) G. Dierker, J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Adv. Synth. Cat.* **2009**, 351, 1080.
- [150] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 643.
- [151] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 1.
- [152] G. Kehr, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1992**.
- [153] a) B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **1982**, 6, 75; b) A. Sebald, P. Seiberlich, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 73; c) B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, M. Schilling, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3182.
- [154] a) B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 385. b) L.A. Hagelee, R. Köster, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, 7, 53.
- [155] a) B. Wrackmeyer, *Organometallics*, **1984**, 3, 1. b) B. Wrackmeyer, K. Horchler von Locquenghien, *Main Group Met. Chem.* **1990**, 13, 387.
- [156] B. Wrackmeyer, O.L. Tok, W. Milius, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1509.
- [157] J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 3016.

- [158] a) B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 564; b) H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2866; c) H.-O. Berger, H. Nöth, G. Rub, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1235; und darin zitierte Literatur.
- [159] Zum Vergleich: a) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, J. *Organomet. Chem.* **1997**, 527, 191; b) D. Vagedes, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, O. Kataeva, R. Fröhlich, S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, *Dalton Trans.* **2003**, 1337.
- [160] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed. Ed.(s) H. Günther, Thieme, Stuttgart, New York, **1992**, S. 336-344.
- [161] J.W. Akitt, B.E. Mann, *NMR and Chemistry: An introduction to modern NMR spectroscopy*, 4. Aufl. Nelson Thornes, **2002**, S. 46.
- [162] einige Beispiele sind hier aufgelistet: a) J. Krause, R. Goddard, R. Mynott, K.-L. Pörschke, *Organometallics*, **2001**, 20, 1992; b) S. Flügge, A. Anoop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8558; c) N.J. Greco, M. Hysell, J.R. Goldenberg, A.L. Rheingold, Y. Tor, *Dalton Trans.* **2006**, 2288; d) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics*, **2000**, 19, 4016.
- [163] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1500.
- [164] einige Beispiele: a) U. Cremer, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 337; J. Jubbe, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10410; U. Cremer, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7716; L.A. Berben, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11588.
- [165] J. Pinkas, V. Varga, I. Císařová, J. Kubišta, M. Horaček, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2064.
- [166] a) B. Krebs, G. Henkel, M. Dartmann, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1989**, 45, 1010; b) H. Reuter, R. Pawlak, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 56; c) J.L. Lefferts, K.C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 349.
- [167] a) N.G. Bokii, G.N. Zakharova, Yu.T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1967**, 8, 501; b) N.G. Bokii, Yu.T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1967**, 8, 122; c) N.G. Bokii, Yu.T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1966**, 7, 133.
- [168] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 609; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 565; b) R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, *The Chemistry of Alkenes*, Ed.(s) S. Patai, Interscience, London, **1965**, S. 806-878, c) A. Padwa, *1,3-Dipolar Addition Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1984**.

- [169] a) R. Huisgen, A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 5; b) R. Grashey, R. Huisgen, H. Leitemann, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 9; c) R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur, H. Leitemann, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 416.
- [170] zur Veranschaulichung einige Zitate: a) E. Breitmeier, G. Jung, *Organische Chemie*, 6. Aufl., Thieme, Tübingen, **2009**, S. 639; b) F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 612-617, S. 1043-1049; H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 22. Aufl., S. Hirzel, Stuttgart, **1991**, S. 74, S. 390; d) K.P.C. Vollhardt, N.E. Shore, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, **2005**, S. 595, S. 1320; e) J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford university Press, Oxford, **2007**, S. 932-939, S. 965, S. 1201-1205; f) Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 323, S. 328-329, S. 350.
- [171] a) R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 587; b) R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 656.
- [172] L. Fisera, R. Huisgen, I. Kalwisch, E. Langhals, X. Li, G. Mloston, K. Polborn, J. Rapp, W. Sicking, R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 789.
- [173] a) W. Rosch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1645; b) E.P.O. Fuchs, M. Hermsdorf, W. Schnurr, W. Rosch, H. Heydt, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 329.
- [174] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 215.
- [175] a) B. Carboni, F. Carreaux, *Science of Synthesis*, **2004**, 6, S. 455-484; b) H.D. Smith, *Boron compounds - organic boron compounds in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Kapitel 4, Ed.(s), M. Grayson, D. Eckroth, Wiley, New York, **1978**, 4, S. 188-201; c) K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer, Berlin, **1965**; d) K. Niedenzu, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 168; d) H. Jenne, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 68.
- [176] a) B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, K. Wagner, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 1526; b) B. Wrackmeyer, K. Wagner, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 595.
- [177] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR - Basic Principles and Progress – Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, vol. 14, Ed.(s) P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer, Berlin, **1978**.
- [178] a) M. J. S. Dewar, *Hyperconjugation*, Ronald Press, New York, **1962**; b) G.A.Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5943; c) I. V. Alabugin, T. A. Zeidan, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2002**, 124, 3175; d) P. Buzek, P. v. R. Schleyer, S. Sieber, *Chem. Unserer Zeit*, **1992**, 26, 116.
- [179] a) E. Khan, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1098; b) E. Khan, S. Bayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 995; c) E. Khan, R. Kempe, B. Wrackmeyer, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23, 124; d) B. Wrackmeyer, E. Khan, R. Kempe, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 275.
- [180] a) H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1049; b) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 333; c) R. Bolton, P.N. Gates, S.A.W. Jones, *Austr. J. Chem.* **1990**, 43, 293.
- [181] a) R. Köster, W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1030; b) B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2022; c) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1013.
- [182] B. Wrackmeyer, O.L. Tok, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 531.
- [183] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press Oxford, **1961**, S. 264-353.
- [184] C.R. Lassigne, E.J. Wells, *J. Magn. Resonance*, **1978**, 31, 195.
- [185] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Kapitel 2.1, S. 11–12, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [186] a) G.L. Sommen, A. Linden, H. Heimgartner, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 14, 3128; b) P.K. Atanassov, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Act.* **2004**, 87, 1873; c) D.H.R. Barton, S.I. Parekh, M. Tajbakhsh, E.A. Theodorakis, C.-L. Tse, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 639; d) W.J. Franklin, R.L. Werner, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3003; e) L. Henriksen, U. Ehrbar, *Synth. Commun.* **1976**, 519.
- [187] N. Sonoda, G. Yamamoto, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 2937.
- [188] E. Bulka, K.D. Ahlers, E. Tucek, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1367.
- [189] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 23.
- [190] a) A. Blecher, B. Mathiasch, T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 184, 175; b) R.K. Harris, A. Sebald, *Magn. Res. Chem.* **1989**, 27, 81; c) I.D. Gay, C.H.W. Jones, R.D. Sharma, *J. Magn. Reson.* **1989**, 84, 501; d) R.K. Harris, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, 25, 1058.
- [191] a) M. Draeger, A. Blecher, H.J. Jacobsen, B. Krebs, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161, 319; b) B. Mathiasch, A. Blecher, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, 84, 1045; c) M. Schmidt, H. Schumann, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 780; d) H. Kriegsmann, H. Hoffmann, *Z.*

- Chem.* **1963**, 3, 268; e) M. Schmidt, H. Ruf, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 64; f) M. Saito, K. Iso, K. Yamada, S. Nakano, M. Yoshioka, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 551.
- [192] a) M. Saito, S. Nakano, M. Yoshioka, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7063; b) M. Saito, S. Nakano, M. Yoshioka, *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2001**, 168-169, 429; c) K. Shimada, S. Okuse, Y. Takikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2848; d) M.C. Janzen, H.A. Jenkins, M.C. Jennings, L.M. Rendina, R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 11, 1713; e) M.C. Janzen, H.A. Jenkins, L.M. Rendina, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2123.
- [193] a) P.S. Belton, J.D. Woollins, *Magn. Res. Chem.* **1986**, 24, 1080, b) W. Sicinska, L. Stefaniak, M. Witanowski, G.A. Webb, *Org. Magn Res.* **1981**, 15, 241; c) D.A. Armitage, J. Mason, J.G. Vinter, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 776; d) J.R. Grunwell, A. Kochan, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1610; e) J. Kroner, W. Schneid, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, G. Ziegler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, 74, 1909.
- [194] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 1526.
- [195] a) B. Wrackmeyer, O.L. Tok, E. Klimkina, Y.N. Bubnov, *Inorg. Chim. Act.* **2000**, 300-302, 169; b) B. Wrackmeyer, O.L. Tok, M.H. Bhatti, S. Ali, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 843; c) B. Wrackmeyer, U. Dörfler, G. Kehr, H.E. Maisel, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524, 169.
- [196] a) C.W. Fong W. Kitching, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 95; b) D. Doddrell, M.L. Bulpitt, C.J. Moore, C.W. Fong, W. Kitching, W. Adcock, B-D. Gupto, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 665; c) H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.J. Mynott, R.H. Sarma, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, C11; d) P.J. Smith, A.P. Tupciuskas, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1978**, 8, 291.
- [196] a) K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 1520; E.I. Negishi, A.O. King, J.M. Tour, *Org. Synth.* **1986**, 64, 44; b) G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 113.
- [197] P. Galow, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 253.
- [198] M.E. Wood, *Science of Synthesis*, **2002**, 5, S. 330.
- [199] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [200] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [201] G.M. Sheldrick, *SHELX-97*, Program for Crystal Structure Analysis (release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**.



- [202] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [203] S.L. Patt, J.N. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **1982**, 46, 535.
- [204] a) G.A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 760; b) G.A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 428; D.P. Burum, R.R. Ernst, *J. Magn. Res.* **1980**, 39, 163.
- [205] H. Freeman, H.D.W. Hill, R. Kaptein, *J. Magn. Reson.* **1972**, 7, 327.
- [206] a) K. Stott, J. Keeler, Q. N. Van, A. J. Shaka, *J. Magn. Reson.* **1997**, 125, 302; b) J. K. M. Saunders, J. D. Mersh, *Progr. NMR Spectrosc.* **1982**, 15, 353.
- [207] a) R.E. Hurd, B.K. John, *J. Magn. Reson.* **1991**, 91, 648; b) J. Ruiz-Cabello, G.W. Vuister, C.T.W. Moonen, P. van Gelderen, J.S. Cohen, P.C.M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **1992**, 100, 282.
- [208] a) A. Bax, M.F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093 b) W. Wilker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel, *J. Magn. Res. Chem.* **1993**, 31, 287.
- [209] a) R.E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **1990**, 87, 422; b) M. von Kienlin, C.T.W. Moonen, A. van der Toorn, P.C.M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **1991**, 93, 423.
- [210] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, Cheeseman, J.A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, O.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, **2003**, *Gaussian 03*, Revision B.02. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- [211] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1983**, 98, 5648.
- [212] C.C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 41, 785.
- [213] P.J. Stevens, F.J. Devlin, C.F. Chablowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [214] D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980** 72, 5639.

- [215] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [216] K. Wolinski, J.F. Hinton, P.J. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 825.
- [217] J.E. Peralta, G.E. Scuseria, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 375, 452.
- [218] V. Sychrovsky, J. Gräfenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 3530.
- [219] V. Barone, J.E. Peralta, R.H. Contreras, J.P. Snyder, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 5607.
- [220] T. Helgaker, M. Watson, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9402.
- [221] R.H. Contreras, V. Barone, J.C. Facelli, J.E. Peralta, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2003**, 51, 167.
- [222] B. Wrackmeyer, U. Klaus, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 211.

## 8. Liste der Publikationen (bereits erschienen oder im Druck)

B. Wrackmeyer, B.H. Kenner-Hofmann, W. Milius, **P. Thoma**, O.L.Tok, M. Herberhold, *Ferrocenylethynyltin compounds - characterization and reactivity towards triethylborane*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 101-108.

B. Wrackmeyer, O.L. Tok, **P. Thoma**, *1,1-ethylboration of ethynyl(trimethyl)tin. (E)-1-Trimethylstannyl-2-diethylboryl-but-1-ene, isomerization and conversion into hydridoborates*, *ARKIVOC*, **2008**, 6-18.

B. Wrackmeyer, **P. Thoma**, R. Kempe, *Reactions of 3-(diethylboryl)stannoles with isocyanates*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1469-1476.

B. Wrackmeyer, E. Khan, A. Badsha, E. Molla, **P. Thoma**, O.L. Tok, W. Milius, R. Kempe, J. Senker, *Tetra(alkynyl)silanes, a 3,6-disila-triyne, a 3,6,9-trisila-tetrayne, a 1,3,4,6-tetrasiladiyne, and bis(trimethylstannyl)ethyne. Molecular structures and solid-state NMR studies*, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 119-127.

B. Wrackmeyer, **P. Thoma**, R. Kempe, G. Glatz, *9-Borafluorenes - NMR spectroscopy and DFT calculations. Molecular structure of 1,2-(2,2'-diphenylene)-1,2-diethyldiborane*, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **2010**, 75, 743-756.

B. Wrackmeyer, E. Molla, **P. Thoma**, E.V. Klimkina, O.L. Tok, T. Bauer, R. Kempe, *N-Methyl-anilinoborane: Monomer, Dimers, Molecular Structure, and Rearrangement into  $\mu$ -N-Methyl-anilino-diborane. A Convenient Route to  $\mu$ -Amino-diboranes*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637,401.

## 9. Anhang

*Monoalkinylstannane*

**Tabelle 21.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **1a** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup> bzw.  $\text{Tol-d}_8$ <sup>[b]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in || || Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
	CH <sub>3</sub> Sn-C≡	≡C
<b>1a(H)</b> <sup>[b]</sup> ( $R^2 = \text{H}$ )	[410.3]	[414.8] {-59.0}
<b>1a(Sn)</b> <sup>[a,c]</sup>	-7.9 [399.9] {1.8}	115.8 [396.4] {-55.0} [48.4] {-11.6}
<b>1a(Fc)</b> <sup>[a,c,d]</sup>	-7.9 [403.7] {+8.8}	89.5 [460.5] {-54.3} 108.3 [98.9] {-13.8}
<b>1a(Me)</b> <sup>[a,c,e]</sup>	-8.2 [404.8] {0.3}	81.5 [491.2] {-50.1} 106.0 [104.2] {-15.2}
<b>1a(R<sub>F</sub>)</b> <sup>[f]</sup>	-8.7 [405.1]	103.1 [256.8]   7.1   92.9 [49.4]   33.5
<b>1a(AM)</b> <sup>[a,g]</sup>	-7.9 [403.7] {1.9}	83.4 [465.4] {-52.5} 117.3 [87.9] {-10.4}

[b] in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$  aus Literatur <sup>[119c]</sup>, [c] aus Literatur <sup>[94b]</sup>; [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 66.6 [12.8] (C-*i*), 68.8 (C<sup>3,4</sup>), 70.9 (Cp), 71.9 [4.7] (C<sup>2,5</sup>); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 4.8 [11.2] (Me); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: n.b.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten: -81.8 t ||9.9||, -96.6 m, -121.6 m, -122.8 m, -123.4 m, -126.8 m; [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 23.7 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 40.9 (CH<sub>2</sub>), 50.4 [8.8] (C<sub>q</sub>).

**Tabelle 22.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **1b** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup> bzw.  $\text{Tol-d}_8$ <sup>[b]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in || || Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$						$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{19}\text{F}$
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -Sn	Sn-C≡	≡C		
<b>1b(R<sub>F</sub>)</b> <sup>[b,c]</sup>	13.6	27.2 [60.1]	29.1 [25.4]	11.5 [376.5] {3.2}	103.5 [452.4]   6.4	94.5 [91.5]   34.0	-47.4   17.6	-81.9 m, -96.6 m, -121.5 m, -123.1 m, -123.5 m, -126.9 m
<b>1b(Alk)</b> <sup>[a,d]</sup>	14.0	27.4 [59.1] {3.6}	29.4 [23.3] {5.2}	11.2 [383.3] {-0.8}	81.6 [396.3] {-56.7}	111.5 [75.9] {-12.5}	-71.8 (1.7)	-

[c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: n.b.; [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.1 [9.2] (CH<sub>2</sub>), 28.5 [5.3] (CH<sub>2</sub>).

**Dialkynylstannane**

**Tabelle 23.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2a** (in  $\text{CDCl}_3$  <sup>[a]</sup> bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  <sup>[b]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in ||  
|| Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine Hochfeldverschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$			$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{19}\text{F}$
	$\text{CH}_3$	$\text{Sn-C}\equiv$	$\equiv\text{C}$			
<b>2a(H)</b> <sup>[a],[c]</sup>	-6.5 [503.0] {16.0}	85.4 [576.2] {-27.0}	97.6 [122.0]	-153.8	-	-
<b>2a(Si)</b> <sup>[b],[d]</sup>	-5.8 [491.0]	109.4 [542.0] [11.2]	118.6 [89.1] [76.3]	-167.4	-19.1 [12.4]	-
<b>2a(R<sub>F</sub>)</b> <sup>[e]</sup>	-7.5 [502.9]	97.2 [452.4]   6.5	93.9 [91.5]   35.0	-139.7 (quint.)   19.1	-	-127.2, -123.7, -123.3, -121.9, -98.6, -82.2
<b>2a(Am)</b> <sup>[b],[f]</sup>	-6.4 [494.6] {18.7}	81.2 [627.9] {-27.1}	118.1 [120.1] {-2.8}	-155.0 (1.8)	-	-

[c] aus Literatur <sup>[119c]</sup>; [d] aus Literatur <sup>[119d]</sup>; andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 0.1 [56.2] ( $\text{SiMe}_3$ ) aus <sup>[124]</sup>; [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 106.4 [10.9] ||31.9|| (m), 109.1 (m), 110.8 (m), 111.6 (m), 116.3 ||33.2|| (m), 119.2 ||32.9|| (m). [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 40.6 [4.4] ( $\text{CH}_2$ ), 50.3 [10.3] ( $\text{C}_q$ ).

**Tabelle 24.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2b** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup> bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in || || Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$ R <sup>1</sup> = Bu						$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{19}\text{F}$
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -Sn	Sn-C≡	≡C			
<b>2b(H)</b> <sup>[b]</sup>	13.6	26.7 [71.1] {4.3}	28.4 [28.4] {8.6}	13.1 [484.6] {17.6}	85.4 [502.4] {-34.4}	98.2 [100.9] {-7.8}	-154.4 (1.9)	-	-
<b>2b(Bu)</b> <sup>[a,c]</sup>	13.2	26.9 [67.8] {3.1}	28.8 [27.0] {7.5}	13.2 [485.8] {14.9}	79.7 [567.4] {-30.2}	111.8 [112.2] {-5.2}	-155.1 (3.6)	-	-
<b>2b(Hex)</b> <sup>[a,d]</sup>	13.8	26.9 [67.9] {4.7}	28.8 [27.2] {7.4}	13.2 [485.6] {16.2}	79.8 [565.0] {-28.0}	111.9 [111.4] {-2.8}	-155.0 (3.6)	-	-
<b>2b(Si)</b> <sup>[b,e]</sup>	13.6	26.5 [67.8] {5.4}	28.5 [27.5] {7.9}	13.2 [477.9] {16.5}	109.4 [468.8] {-33.5}	119.0 [71.1] {-9.5}	-167.3 (1.9)	-20.0 (1.9) [11.4] {-0.1}	-
<b>2b(R<sub>F</sub>)</b>	13.2 <sup>[b]</sup>	26.6 [71.2] [b]	28.3 [33.0] [b]	14.1 [472.9] <sup>[b]</sup> {22.7} <sup>[a]</sup>	97.9 [350.1] [6.5] <sup>[b]</sup> {-41.7} <sup>[a]</sup>	95.1 [64.7] [34.9] <sup>[b]</sup>	-143.0   17.2   <sup>[a]</sup>	-	-127.2, -123.7, -123.5, -121.9, -98.5, -82.2
<b>2b(H)(R<sub>F</sub>)</b> <sup>[a]</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-147.0   17.3	-	-127.0, -123.6, -123.1, -121.7, -97.5, -82.0
<b>2b(Si)(R<sub>F</sub>)</b>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-153.5   17.7	-19.2 [11.2]	n.b.
<b>2b(Hex)(R<sub>F</sub>)</b>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-145.7   17.0	-	n.b.

[c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.8(CH<sub>3</sub>), 20.1 [11.4](CH<sub>2</sub>), 22.1(CH<sub>2</sub>), 31.3 [6.4](CH<sub>2</sub>); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.2(CH<sub>3</sub>), 20.1 [10.7](CH<sub>2</sub>), 28.8(CH<sub>2</sub>), 22.9(CH<sub>2</sub>), 29.2 [6.4](CH<sub>2</sub>), 31.6(CH<sub>2</sub>); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.1 [56.1] <-1.8>(SiMe<sub>3</sub>).

## Anhang

**Tabelle 25.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2c** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$								SnC $\equiv$	$\equiv\text{C}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>				
<b>2c(H)</b>	13.6 [482.9] {16.1}	26.4 [28.0] {6.8}	33.8 [67.8] {3.5}	29.4 [18.3]	29.6	32.2	23.0	14.8	85.6 [495.5] {-34.6}	98.3 [99.1] {-8.7}	-154.9 (2.0)	-
<b>2c(Bu)<sup>l</sup><sub>b]</sub></b>	13.6 [484.8] {16.7}	26.7 [26.8] {7.7}	33.9 [64.4] {4.2}	29.7 [18.5]	29.6	32.3	23.1	14.4	79.9 [561.3] {-29.5}	111.9 [113.0] {-3.6}	-155.5 (2.2)	-
<b>2c(Si)<sup>l</sup><sub>]</sub></b>	13.8 [475.9] {18.8}	26.5 [27.4] {8.6}	33.7 [65.7] {6.0}	29.6 [18.9]	29.5	32.3	23.0	14.3	109.8 [459.4] {-34.3} [11.0]	119.4 [70.6] {-9.4} [76.3] <-16.1>	-168.0 (2.0)	-20.0 (0.8) [11.0] { $\pm 0.0$ }

[b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.8(CH<sub>3</sub>), 20.2 [11.2](CH<sub>2</sub>), 22.2(CH<sub>2</sub>), 31.3(CH<sub>2</sub>); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.0 [56.0] <-0.6> (SiMe<sub>3</sub>).

**Tabelle 26.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2d** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup> bzw.  $\text{CDCl}_3$ <sup>[b]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$				Sn-C $\equiv$	$\equiv\text{C}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	C- <i>i</i>	R <sup>1</sup> = Ph C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>				
<b>2d(H)<sup>l</sup><sub>a]</sub></b>	135.8 [752.6] {13.4}	136.3 [51.4] {14.2}	129.3 [70.4] {5.0}	130.4 [14.0] {-0.6}	83.8 [678.0] {-19.4}	99.7 [136.1] {-0.3}	-228.6 (2.2)	-
<b>2d(Si)<sup>l</sup><sub>a,c]</sub></b>	135.5 [735.4] {13.5}	136.5 [50.3] {12.6}	129.2 [68.6] {3.8}	130.1 [13.9]	107.1 [632.3] {-15.8} [10.7]	121.0 [99.9] {-2.8} [74.5] <-16.3>	-239.6 (2.7)	-18.9 (1.0) [13.4] {-0.7}
<b>2d(Bu)<sup>l</sup><sub>b,d]</sub></b>	136.4 [739.2] {15.1}	136.0 [48.9] {12.2}	128.6 [67.6] {1.7}	129.5 [13.7]	77.4 [742.1] {-14.5}	113.5 [147.5] {2.6}	-224.0 (2.6)	-
<b>2d(<sup>t</sup>Bu)<sup>l</sup><sub>b,e]</sub></b>	137.0 [735.6] {15.9}	136.1 [48.8] {12.3}	128.6 [66.7] {3.9}	129.5 [13.6]	75.2 [748.4] {-12.1}	122.0 [142.4] {6.6}	-219.7 (3.4)	-
<b>2d(H)(Cl)<sup>a]</sup></b>	135.7 [773.9]	135.8 [57.2]	129.5 [77.3]	131.1 [15.6]	85.4 [651.2]	100.7 [138.5]	-112.4 (20.4)	-
<b>2d(H)(Cl)<sup>b]</sup></b>	[n.o.]	[57.4]	[77.5]	[15.6]	[n.o.]	[n.o.]	(13.6)	-

[c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.2 [56.1] <-1.2> (SiMe<sub>3</sub>); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.5(CH<sub>3</sub>), 19.8 [13.1](CH<sub>2</sub>), 21.9(CH<sub>2</sub>), 30.7(CH<sub>2</sub>); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -Daten: 28.6 [11.8](C<sub>q</sub>), 31.1 [6.2](CH<sub>3</sub>).

# Anhang

**Tabelle 27.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2e** und **2f** (in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in || || Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$							$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	CH <sub>2</sub>	R C-i	C-o	C-m	C-p	SnC $\equiv$	$\equiv\text{C}$			
<b>2e(H)</b>	21.2 [447.9] {13.0}	138.0 [51.2] {6.0}	127.8 [34.4] {2.9}	128.6 [17.8] {1.1}	124.9 [21.3] {1.5}	84.5 [538.1] {-20.5}	98.8 [103.6] {-3.0}	-187.2 (1.6)	-	-
<b>2e(Si)<sup>[a]</sup></b>	21.3 [436.2] {11.3}	138.5 [50.0] {7.0}	127.8 [33.4] {2.0}	128.3 [17.4] {0.8}	124.5 [21.2] {2.0}	107.4 [508.9] {-20.5} [10.7]	120.5 [74.6] {-4.8} [74.6] <-14.7>	-196.4 (2.3)	-	-19.0 (1.9) [11.8] {0.8}
<b>2e(Bu)<sup>[b]</sup></b>	21.2 [443.5] {9.8}	139.1 [49.8] {5.8}	127.7 [33.0] {0.9}	128.2 [17.1] {0.4}	124.2 [20.5] {-1.4}	78.1 [610.2] {-18.3}	113.2 [119.1] {0.9}	-181.4 (2.0)	-	-
<b>2e(Hex)<sup>[c]</sup></b>	21.3 [443.9] {9.3}	139.2 [49.5] {7.5}	127.8 [33.1] {2.1}	128.3 [17.1] {2.1}	124.4 [20.6] {2.1}	78.1 [608.2] {-17.7}	113.5 [118.8] {2.8}	-181.5 (3.8)	-	-
<b>2f(H)</b>	20.2 [451.8]   3.3	133.5 [50.4]   7.7	129.0 [34.3]   7.7	115.5 [17.6]   21.4	160.7 [22.9]   243.5	84.0 [546.2]   10.4	99.1 [106.4]   73.7	-186.7   34.5	-118.7	-
<b>2f(Si)<sup>[d]</sup></b>	20.5 [439.4]   3.2	134.2 [48.4]   8.1	129.1 [33.6]   8.1	115.2 [16.8]   21.4	160.6 [22.3]   243.2	106.9 [515.7]   10.4	121.1 [73.7]   73.7	-195.7   34.6	-119.2	-18.9 (1.8)
<b>2f(Bu)<sup>[e]</sup></b>	20.4 [447.3]   3.1	134.7 [49.8]   7.9	129.9 [33.1]   7.9	115.1 [16.8]   21.2	160.5 [22.2]   242.7	77.7 [615.7]   10.4	113.7 [120.0]   73.7	-181   33.0	-119.7	-
<b>2f(Hex)<sup>[f]</sup></b>	20.3 [448.0]   3.3	134.7 [49.9]   7.7	128.9 [32.8]   7.7	115.1 [16.6]   21.3	160.5 [22.2]   242.4	77.7 [616.2]   10.4	113.7 [120.3]   73.7	-181.0   32.9	-119.6	-

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.2 [56.2](<-0.5>( $\text{SiMe}_3$ ); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 11.8[0.4]( $\text{CH}_2$ ), 21.7( $\text{CH}_2$ ), 30.5 [6.4]( $\text{CH}_2$ ); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.1( $\text{CH}_3$ ), 20.1 [11.7]( $\text{CH}_2$ ), 22.6( $\text{CH}_2$ ), 28.4( $\text{CH}_2$ ), 28.6 [6.7]( $\text{CH}_2$ ), 31.3( $\text{CH}_2$ ); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.2 [55.9]( $\text{SiMe}_3$ ); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.6( $\text{CH}_3$ ), 19.8 [11.8]( $\text{CH}_2$ ), 21.8( $\text{CH}_2$ ), 30.6 [6.7]( $\text{CH}_2$ ); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.0( $\text{CH}_3$ ), 20.0 [11.8]( $\text{CH}_2$ ), 22.5( $\text{CH}_2$ ), 28.4( $\text{CH}_2$ ), 28.5 [6.7]( $\text{CH}_2$ ), 31.2( $\text{CH}_2$ ).

**Tabelle 28:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für die Nebenprodukte **2f(H)'** und **2f(Si)'** (in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, X)$  ( $X = ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in || || Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$								$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	CH <sub>2</sub>	R C-i	C-o	C-m	C-p	SnC $\equiv$	SnC $\equiv$ (verbr.)	$\equiv\text{CR}'$			
<b>2f(H)</b> ,	20.5 [444.4]   3.3	133.6 [50.2]   7.1	129.1 [34.4]   7.1	115.4 [17.1]   21.4	160.7 [22.9]   243.5	84.4 [535.8]   10.4	98.9 [n.o.]	99.0 [91.2]	-193.3   34.7	-117.6	-
<b>2f(Si)</b> <sup>[a]</sup>	20.5 [438.3]   2.8	134.0 [n.o.]   8.1	128.8 [n.o.]   8.1	115.2 [n.o.]   21.2	160.3 [n.o.]   242.4	106.6 [n.o.]	113.9 [n.o.]	121.2 [n.o.]	-197.4   33.5	-118.8	-18.8 (1.9)

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.3 ( $\text{SiMe}_3$ , [56.2]).



# Anhang

**Tabelle 29.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2e** (in  $\text{CDCl}_3^{[a]}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6^{[b]}$ ,  $\text{THF-d}_8^{[c]}$  und  $\text{Aceton-d}_6^{[d]}$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine Hochfeldverschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{119}\text{Sn}$		$\delta^{29}\text{Si}$	
	R					SnC $\equiv$		$\equiv\text{C}$	
	CH <sub>2</sub>	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>				
<b>2e(H)</b> <sup>[a]</sup>	21.2 [447.9] {13.0}	138.0 [51.2] {6.0}	127.8 [34.4] {2.9}	128.6 [17.8] {1.1}	124.9 [21.3] {1.5}	84.5 [538.1] {-20.5}	98.8 [103.6] {-3.0}	-187.2 (1.6)	-
<b>2e(H)</b> <sup>[b]</sup>	21.0 [446.4] {11.1}	138.5 [51.7] {4.6}	128.1 [35.2] {1.5}	128.8 [17.8] {-0.4}	125.1 [21.5] {-0.5}	84.7 [546.1] {-22.1}	99.2 [106.6] {-2.8}	-187.5 (1.5)	-
<b>2e(H)</b> <sup>[c]</sup>	22.0 [454.2] {11.1}	140.0 [52.3] {6.6}	129.0 [34.4] {2.2}	129.4 [17.6] {0.2}	125.6 [21.3] {0.3}	85.6 [551.6] {-21.3}	100.2 [108.0] {-2.2}	-186.4 (1.4)	-
<b>2e(H)</b> <sup>[d]</sup>	21.4 [453.0] {11.5}	139.2 [54.1] {5.2}	128.2 [34.6] {2.3}	128.8 [17.7] {-2.0}	125.0 [21.4] {-0.2}	85.2 [541.4] {-21.8}	99.8 [104.0] {-2.5}	-185.9 (1.9)	-
<b>2e(Si)</b> <sup>[a,e]</sup>	21.3 [436.2] {11.3}	138.5 [50.0] {7.0}	127.8 [33.4] {2.0}	128.3 [17.4] {0.8}	124.5 [21.2] {2.0}	107.4 [508.9] {-20.5}	120.5 [74.6] {-4.8}	-196.4 (2.3)	-19.0 (1.9) [11.8] {0.8}
<b>2e(Si)</b> <sup>[b,f]</sup>	21.3 [436.2] {10.2}	138.9 [51.2] {5.8}	128.2 [34.2] {1.6}	128.7 [17.6] {0.4}	124.9 [21.2] {-1.4}	107.4 [508.9] {-20.8}	120.5 [74.9] {-4.5}	-197.5 (1.6)	-19.5 (0.8) [11.6] {0.4}
<b>2e(Si)</b> <sup>[c,g]</sup>	22.0 [439.9] {11.8}	140.0 [51.8] {7.5}	128.8 [33.6] {1.4}	129.1 [18.0] {0.7}	125.3 [21.3] {2.0}	109.2 [508.6] {-20.0}	120.0 [75.1] {-4.5}	-196.8 (1.3)	-19.7 (1.2) [11.9] {0.4}
<b>2e(Bu)</b> <sup>[a,h]</sup>	21.2 [443.5] {9.8}	139.1 [49.8] {5.8}	127.7 [33.0] {0.9}	128.2 [17.1] {0.4}	124.2 [20.5] {-1.4}	78.1 [610.2] {-18.3}	113.2 [119.1] {0.9}	-181.4 (2.0)	-
<b>2e(Bu)</b> <sup>[b,i]</sup>	21.4 [442.9] {9.8}	139.7 [50.1] {5.5}	128.2 [33.1] {0.9}	128.6 [17.2] {0.2}	124.7 [20.7] {-17.6}	79.0 [618.5] {2.5}	113.2 [121.2] {2.5}	-181.6 (1.5)	-
<b>2e(Bu)</b> <sup>[c,j]</sup>	21.8 [445.5] {9.3}	140.5 [50.5] {5.9}	128.7 [32.9] {1.4}	129.0 [16.7] {0.7}	125.0 [20.4] {-16.6}	79.3 [620.5] {1.2}	113.0 [122.1] {1.2}	-180.8 (1.7)	-
<b>2e(Hex)</b> <sup>[a,k]</sup>	21.3 [443.9] {9.3}	139.2 [49.5] {7.5}	127.8 [33.1] {2.1}	128.3 [17.1] {0.7}	124.4 [20.6] {-17.7}	78.1 [608.2] {2.8}	113.5 [118.8] {2.8}	-181.5 (3.8)	-
<b>2e(Hex)</b> <sup>[b,l]</sup>	21.4 [442.9] {10.5}	139.7 [50.0] {5.1}	128.2 [33.6] {0.2}	128.7 [16.9] {0.3}	124.7 [20.4] {-17.4}	79.0 [617.6] {2.6}	113.3 [121.0] {2.6}	-181.7 (1.4)	-
<b>2e(Hex)</b> <sup>[c,m]</sup>	21.9 [445.3] {9.9}	140.5 [50.4] {5.7}	128.7 [32.9] {-0.3}	129.0 [17.2] {0.3}	125.0 [20.4] {-17.1}	79.3 [621.9] {2.4}	113.1 [121.9] {2.4}	-180.9 (1.5)	-

[e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.2 [56.2] <-0.5> (SiMe<sub>3</sub>); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -0.2 [55.9] <-1.4> (SiMe<sub>3</sub>); [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 0.0 [55.9] <0.0> (SiMe<sub>3</sub>); [h] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.7 (CH<sub>3</sub>), 20.0 [11.9] {0.4} (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>2</sub>), 30.9 [6.7] (CH<sub>2</sub>); [i] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.5 (CH<sub>3</sub>), 19.7 [11.8] (CH<sub>2</sub>), 21.7 (CH<sub>2</sub>), 30.5 [6.4] (CH<sub>2</sub>); [j] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 20.3 [11.5] {0.4} (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 31.7 [6.5] (CH<sub>2</sub>); [k] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 20.1 [11.7] (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>), 28.6 [6.7] (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>); [l] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 20.3 [11.8] (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 28.9 [6.8] (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>); [m] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 14.5 (CH<sub>3</sub>), 20.6 [11.7] (CH<sub>2</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.7 [6.6] (CH<sub>2</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>).

**Tabelle 30.**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für alle **2g** (in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[a]</sup>,  $\text{Tol-d}_8$ <sup>[b]</sup> bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[c]</sup> bei 298 K), Halbwerts-breiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und  $^n\Delta^{28/29}\text{Si}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) in ppb in < >, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{29}\text{Si}$
	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Sn}$	$\text{Sn-C}\equiv$	$\equiv\text{C}$		
<b>2g(H)</b> <sup>[a]</sup>	30.4 [71.8] {14.3}	26.7 [34.6] {2.5}	13.0 [451.4] {16.5}	84.0 [571.8] {-36.2}	98.3 [115.9] {-10.4}	-204.5 (2.5)	-
<b>2g(H)</b> <sup>[b]</sup>	31.0 [72.0]	27.3 [35.4]	13.8 [452.3]	84.2 [565.2]	98.5 [114.7]	-203.3	-
<b>2g(Si)</b> <sup>[a,d]</sup>	30.8 [70.1]	27.0 [34.2] {6.4}	14.1 [444.3] {17.7}	107.5 [516.9] {-38.0} [10.8]	119.3 [80.6] {-10.6} [76.8] <-7.7>	-216.1 (3.9)	-19.4 (1.3) [11.8] {0.1}
<b>2g(Bu)</b> <sup>[b,e]</sup>	30.9 [68.5] {13.0}	27.1 [33.9] {3.7}	13.7 [452.3] {15.2}	77.7 [608.4] {-32.7}	112.1 [122.8] {-3.1}	-203.9 (2.4)	-
<b>2g</b> <sup>[c],[f]</sup>	31.1 [66.3] {12.6}	27.4 [33.9] {2.3}	13.8 [451.2] {14.6}	76.2 [622.7] {-31.5}	102.3 [120.4] {-3.6}	-202.8 (2.4)	

[d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 0.0 [56.1] <-0.5> ( $\text{SiMe}_3$ ); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.8 [11.8] ( $\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 [6.5] ( $\text{CH}_2$ ); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 28.6 [10.9] ( $\text{CH}_3$ ), 31.2 [6.3] ( $\text{C}_q$ ).

**Tabelle 31:**  $^{119}\text{Sn}$ -, und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für **2h(H)** (in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K), Halbwerts-breiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) in ppb in { } und wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

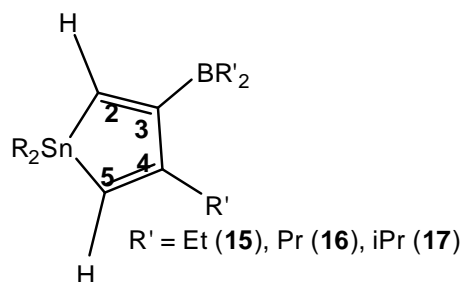
	$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{119}\text{Sn}$
	$\text{Sn-Me}$	$\text{Me}$	$\text{Sn-C}\equiv$	$\equiv\text{C}$	
<b>2h(H)</b>	30.9 [498.7] {24.1}	30.1 [151.2] {1.6}	85.7 [352.1] {-34.4}	98.0 [97.7]	-147.9 (4.8)

**Organoborierungsprodukte**

**Tabelle 32:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Daten in  $\text{CDCl}_3^{[a]}$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6^{[b]}$  der Organoborierungsprodukte von Monoalkinylstannanen bei 296 K, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || ||, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{12/13}\text{C}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ), wobei eine Tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\text{R}_3\text{Sn}$	$\text{Sn-C=}$ $\text{Sn-C}\equiv$	$\delta^{13}\text{C}$ $=\text{C-B/}$ $\equiv\text{C}$	$\text{R-C=}$	$\text{BR}'_2$	$=\text{C-R}'$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
<b>10b(Alk)</b> <sup>[b,c]</sup>	11.2 [386.3]/ 11.0 [312.6], 27.4 [58.9]/ 28.0 [61.0], 29.8 [19.5]/ 29.8 [18.6], 13.9/13.9	140.1 [452.0]/ 111.7 [76.9]	163.2 br/ 81.5 [398.8]	34.3 [53.6], 30.3 [9.1]	22.1 br, 9.3	23.3 [76.3] 14.0 [9.3]	-55.8 (Alken) -72.2 (Alkin)	n.m.
<b>10b(Alk)</b> <sup>[b]</sup>	11.0 [311.0], 29.9 [19.1], 28.1 [59.1], 13.9	140.4 [451.6]	163.0 br [63.0]	35.1 [52.9], 31.8 [9.0]	22.2 br, 9.3	23.4 [77.1], 14.9 [9.5]	-55.7 (2.8)	83.0 (1300)
<b>11a(Fc)</b> <sup>[a]</sup>	-4.7 [325.7]	146.6 [530.0]	168.3 br	69.2 (Cp), 91.4 [70.0] C- <i>i</i> , 69.9 (C <sub>2,5</sub> ), 67.3 (C <sub>3,4</sub> )	24.3 br, 9.8/ 31.0 br, 22.8, 30.2, 31.8, 35.4 [76.5]		-48.9 (8.9)	81.8 (1430)
<b>12a(Me)</b> <sup>[a,d]</sup>	-6.5 [331.3]	147.9 [496.1]	159.8 br	23.2 [59.6]	endo: 31.5, 30.6 (br), exo: 25.8 (br), 29.2, 144.4, 127.8, 128.3, 125.4	138.5 (C1) [85.0], 127.4 (C2), 127.4 (C3), 134.2 (C4), 125.7 (C5), 128.9 (C6) [7.0]	-42.2 (7.5)	82.2 (710)
<b>12a(Fc)</b> <sup>[a,e]</sup>	-2.8 [329.1]	143.1 [520.0]	160.0 br [67.5]	69.4 (Cp), 89.0 [53.2] C- <i>i</i> , 69.2 (C <sub>2,5</sub> ), 68.2 (C <sub>3,4</sub> )	endo: 31.4, 30.5 (br), exo: 26.6 (br), 29.5, 144.4, 127.8, 128.3, 125.4	140.5 (C1) [89.8], 133.0 (C2), 126.0 (C3), 133.4 (C4), 126.1 (C5), 129.1 (C6) [8.1]	-54.7 (4.8)	81.5 (1320)
<b>13a(Me)</b> <sup>[b,f]</sup>	-1.1 [371.3]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	261.3	-0.9 (275)
<b>14a(Me)</b> <sup>[b,g]</sup>	-5.7 [390.4]   2.4	145.4 [78.0] br	167.8 [503.7]	26.1 [56.7]	114.4   22.5   C- <i>i</i> br <sup>[h]</sup>	116.2   22.5   C- <i>i</i> <sup>[h]</sup>	-68.2 (62.0)	71.8 (1200)

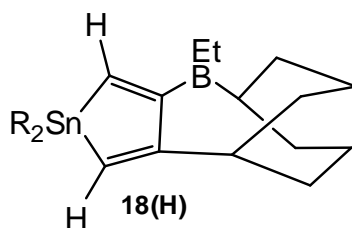
[c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.6 [8.7](CH<sub>2</sub>), 28.7 [n.o.](CH<sub>2</sub>). [d]  $\delta^{119}\text{Sn}$  (Nebenprodukte major/minor): -46.4 (5.8)/-55.2 (11.0)  $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für Nebenprodukt: -6.5 [330.8] (Me<sub>3</sub>Sn)/-8.0 [321.2] (Me<sub>3</sub>Sn), 159.2 br (B-C=), andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden; [e]  $\delta^{119}\text{Sn}$  (Nebenprodukt): -50.9 (4.0),  $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für Nebenprodukt: -4.0 [329.1] (Me<sub>3</sub>Sn), 162.0 br (B-C=), andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden; [f]  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten: B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: -126.9 m *ortho*, -155.3 t ||21.4|| *para*, -160.1 m *meta*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: -135.1 m *ortho*, -156.8 t ||19.7|| *para*, -160.1 m *meta*. [g]  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten: B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: -121.9 m *ortho*, -147.7 tt ||20.6|| ||5.6|| *para*, -161.6 m *meta*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: -139.6 m *ortho*, -151.6 tt ||19.9|| ||2.3|| *para*, -162.6 m *meta*. [h] die weiteren Phenyl-Kohlenstoffatome der Perfluorophenylreste wurden nicht zugeordnet;



**Tabelle 33.** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Stannole **15(H)**, **16(H)** und **17(H)** (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup>,  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> bzw.  $\text{CDCl}_3$ <sup>[c]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5	R/BR <sub>2</sub>			
<b>15a(H)</b> <sup>[d]</sup>	127.8 [410.4]	175.3 br	162.7 [89.9]	121.0 [484.4]	30.9 [62.6], 13.2/21.4 br, 9.2	19.5	-	85.0
<b>15b(H)</b> <sup>[b,e]</sup>	128.1 [364.9]	175.8 br	163.3 [79.1]	121.3 [433.9]	31.0 [59.0], 13.2/21.3 br, 9.2	22.9 (25.0)	-	83.2 (980)
<b>15c(H)</b> <sup>[a,f]</sup>	128.4 [362.4]	175.9 br	163.3 [78.2]	121.6 [431.7]	31.1 [58.4], 13.2/21.4 br, 9.3	22.1 (19.0)	-	83.3 (1200)
<b>15d(H)</b> <sup>[a,g]</sup>	124.8 [441.1]	176.5 br	164.7 [99.6]	118.4 [517.7]	30.5 [67.6], 12.7/21.1 br, 8.9	-46.9 (23.4)	-	84.5 (1340)
<b>15e(H)</b> <sup>[c,h]</sup>	125.6 [365.0]	175.2 br	163.3 [90.7]	119.0 [451.1]	30.5 [62.6], 12.8/21.0 (br), 8.8	2.1 (29.3)	-	83.5 (1300)
<b>15f(H)</b> <sup>[c,i]</sup>	124.9 [384.9]	175.5 br	163.7 [90.4]	118.6 [454.6]	30.5 [62.7], 12.8/21.0, 8.8	3.3 [24.1]	-120.4	82.9 (1200)
<b>15g(H)</b> <sup>[j]</sup>	126.6 [382.7]	175.0 br	162.4 [84.4]	119.5 [456.0]	30.9 [61.9], 13.0/21.2 br, 9.0	-21.7	-	86.7
<b>15h(H)</b> <sup>[k]</sup>	127.5 [303.2]	177.2 br	164.9 [63.0]	120.8 [364.2]	31.1, 13.4/21.3 br, 9.3	48.5	-	88.2
<b>16b(H)</b> <sup>[b,l]</sup>	129.2 [364.9]	176.1 br	161.5 [77.1]	122.9 [432.8]	40.6 [58.9], 22.2, 13.8/32.4 br, 19.0, 10.5	20.6 (25)	-	86.1
<b>16d(H)</b> <sup>[c,m]</sup>	125.9 [419.9]	176.9 br	163.1 [93.1]	120.0 [515.1]	40.2 [66.9], 21.6, 17.4/32.1 br, 18.5, 13.8	-49.3 (20.7)	-	83.9 (1630)
<b>16e(H)</b> <sup>[c,n]</sup>	126.5 [381.9]	175.5 br	161.6 [88.5]	120.5 [428.8]	40.0 [60.6], 21.5, 17.4/32.0 (br), 18.4, 13.7	1.0 (22.3)	-	82.2 (1320)
<b>17b(H)</b> <sup>[c,o]</sup>	125.2 [363.6]	174.7 br	169.8 [76.3]	119.0 [432.3]	36.4 [53.7], 23.8/24.1 (br), 18.6	33.9 (25.8)		82.4 (1150)
<b>17e(H)</b> <sup>[p]</sup>	122.8 [383.7]	174.7 br	170.2 [85.4]	117.2 [454.4]	41.5 [78.1], 20.3/24.1 (br), 18.5	14.0 (27.0)		80.9 (690)
<b>17g(H)</b> <sup>[a,q]</sup>	124.3 [376.9]	175.0 br	169.7 [81.8]	118.2 [450.7]	37.0 [57.2], 23.9/24.5 (br), 19.0	-12.9 (24.7)		82.4 (1100)
<b>17h(H)</b> <sup>[r]</sup>	124.7 [301.2]	176.6 br	171.9 [60.1]	118.9 [365.2]	36.9 [47.3], 24.1/24.5 br, 18.9	54.2		89.8

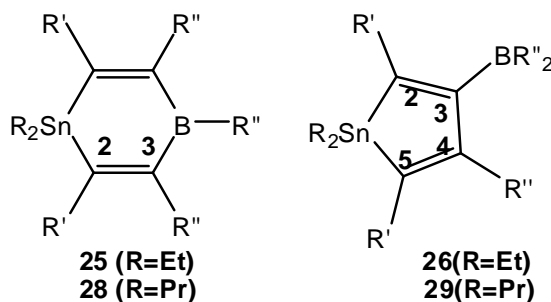
[d] in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 299 K, andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -9.3 [329.7] (Sn- $\text{CH}_3$ ) aus Literatur [62], [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.9 [337.0] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 29.9 [22.4] ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 [50.8] ( $\text{CH}_2$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.4 [337.4] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 29.7 [n.m.] ( $\text{CH}_2$ ), 27.8 [n.m.] ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 23.1 ( $\text{CH}_2$ ) 14.4 ( $\text{CH}_3$ ); [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 138.5 [506.5] (C-*l*), 137.1 [40.0] (C-*o*), 128.6 [51.8] (C-*m*), 129.0 [11.4] (C-*p*); [h] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.0 [283.5] ( $\text{CH}_2$ ), 141.6 [41.6] (C-*l*), 127.5 [26.5] (C-*o*), 128.3 [13.2] (C-*m*), 123.7 [15.7] (C-*p*); [i] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 19.1 [285.4] ( $\text{CH}_2$ ), 137.0 ||3.2|| [40.2] (d, C-*l*), 128.6 ||7.5|| [25.1] (d, C-*o*), 115.0 ||21.1|| [12.7] (d, C-*m*), 160.0 ||241.3|| [16.9] (d, C-*p*); [j] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.3 [311.5] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 28.5 [32.3] ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 [53.9] ( $\text{CH}_2$ ) aus Literatur [76], [k] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 31.3 [368.2] ( $\text{C}_q$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 31.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $^t\text{Bu}$ ) aus Literatur [222], [l] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.9 [337.4] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 30.0 [22.4] (Sn- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.3 [50.3] ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ); [m] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 138.5 [507.0] (C-*l*), 137.1 [39.7] (C-*o*), 128.6 [51.0] (C-*m*), 129.0 [11.7] (C-*p*); [n] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.0 [283.4] ( $\text{CH}_2$ ), 141.6 [41.1] (C-*l*), 127.5 [26.4] (C-*o*), 128.3 [13.2] (C-*m*), 123.7 [15.4] (C-*p*); [o] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.0 [336.5] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 29.5 [23.1] ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 [48.4] ( $\text{CH}_2$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ); [p] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.3 [n.m.] ( $\text{CH}_2$ ), 141.6 [n.m.] (C-*l*), 127.5 [n.m.] (C-*o*), 128.3 [n.m.] (C-*m*), 123.7 [n.m.] (C-*p*); [q] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.6 [309.2] (Sn- $\text{CH}_2$ ), 28.7 [31.3] ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 [52.9] ( $\text{CH}_2$ ); [r] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 31.5 [366.2] ( $\text{C}_q$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 31.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $^t\text{Bu}$ ) aus Literatur [222].



**Tabelle 34.** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Stannole **18(H)** (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup>,  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> bzw.  $\text{CDCl}_3$ <sup>[c]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{119}\text{Sn}$		$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5	BEt/BR <sub>2</sub>				
<b>18a(H)</b> <sup>[b,d]</sup>	139.0 [405.3]	171.0 br	170.0 [75.7]	121.9 [470.0]	23.6 11.3/33.0 31.5, 33.7, [67.2]	br, 4.8 br, 22.2, 43.2	-	-	83.0
<b>18b(H)</b> <sup>[c,e]</sup>	139.4 [360.5]	171.9 br	170.0 [66.4]	122.3 [418.3]	23.7 11.3/33.7 31.6, 33.7, [60.5]	br, 8.1 br, (18.0) 22.2, 43.4	-	-	80.1 (1460)
<b>18c(H)</b> <sup>[a,f]</sup>	139.7 [359.6]	171.9 br	170.9 [65.6]	122.4 [417.5]	23.7 11.4/33.7 31.5, 33.7, [60.5]	br, 7.3 br, (12.6) 22.2, 43.3	-	-	80.7 (1670)
<b>18d(H)</b> <sup>[i,g]</sup>	136.0 [435.0]	176.1 br	172.7 [83.9]	119.8 [503.1]	23.9(br), 11.4/33.9 31.5, 33.8, [70.8]	-59.2 br, (22.1) 22.2, 43.2	-	-	80.9 (1410)
<b>18e(H)</b> <sup>[c,h]</sup>	136.6 [378.7]	172.0 br	171.2 [76.3]	120.3 [439.5]	23.7 11.2/33.5 31.5, 33.6, [64.9]	br, -8.8 br, (22.8) 22.1, 43.1	-	-	80.3 (1370)
<b>18g(H)</b> <sup>[j]</sup>	138.6 [373.8]	171.3 br	170.6 [71.1]	120.8 [436.6]	23.7 11.3/33.5 31.4, 33.6, [64.0]	br, -37.8 br, (29.1) 22.2, 43.2	-	-	79.9 (1230)

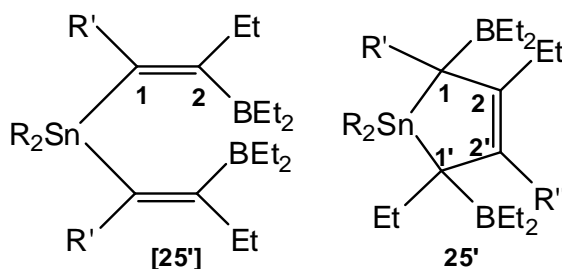
[d] bei 300-301 K, andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -9.6 [333.3] (Sn-CH<sub>3</sub>) aus Literatur <sup>[134b]</sup>; [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.7 [340.7] (Sn-CH<sub>2</sub>), 29.6 [22.6] (CH<sub>2</sub>), 27.0 [50.6] (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.1 [339.7] (Sn-CH<sub>2</sub>), 29.2 [n.m.] (CH<sub>2</sub>), 27.4 [22.9] (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>) 14.1 (CH<sub>3</sub>); [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 138.4 [509.9] (C-*i*), 137.1 [39.8] (C-*o*), 128.6 [51.2] (C-*m*), 129.0 [10.0] (C-*p*); [h] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 19.9 [283.3] (CH<sub>2</sub>), 141.5 [41.4] (C-*i*), 127.5 [26.8] (C-*o*), 128.3 [12.9] (C-*m*), 123.7 [15.8] (C-*p*); [j] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.1 [313.7] (Sn-CH<sub>2</sub>), 28.4 [31.7] (CH<sub>2</sub>), 31.7 [53.1] (CH<sub>2</sub>).



**Tabelle 35:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten der Stannole **25** und **28** und der 1,4-Stannboracyclohexadiene **26** und **29** (in  $\text{CDCl}_3^{[a]}$ ,  $\text{Tol-d}_8^{[b]}$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6^{[c]}$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ] und  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{19}\text{F})$  in Hz in || ||.

	$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5		
<b>25d(Bu)</b> <sup>[a,d]</sup>	140.6 [468.4]	166.4 br [56.8]	153.6 [126.1]	139.8 [443.5]	-68.8 (13.7)	89.7
<b>26d(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	151.3 [486.8]	164.4 br [40.6]	-	-	-200.6 (30.5)	76.6
<b>25d(Bu)</b> <sup>[b]</sup>	140.6 [472.0]	166.7 br [73.7]	153.9 [125.3]	140.0 [434.6]	-67.4 (13.2)	n.b.
<b>26d(Bu)</b> <sup>[b]</sup>	151.8 [485.2]	164.7 br [68.7]	-	-	-199.6 (27.8)	n.b.
<b>25b(Bu)</b> <sup>[c]</sup>	142.4 [380.8.6]	165.8 [44.2]	152.4 [104.7]	141.6 [428.6]	0.4 (17.2)	90.4 (2570)
<b>26b(Bu)</b> <sup>[c]</sup>	153.4 [421.2]	163.1 [30.7]	-	-	-134.8 (42.0)	72.9 (1500)
<b>25b(Hex)</b> <sup>[c,t]</sup>	142.5 [381.3]	165.7 [46.6]	152.4 [105.5]	141.5 [429.7]	0.3 (9.2)	88.2 (3220)
<b>26b(Hex)</b> <sup>[c]</sup>	153.4 [420.5]	163.1 [33.0]	-	-	-136.2 (19.0)	72.1 (3280)
<b>25e(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	140.4 [391.0]	164.6 [51.0]	151.8 [120.1]	139.6.5 [440.1]	-20.9 (15.0)	89.8 (2720)
<b>26e(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	152.4 [428.2]	163.5 [37.4]	-	-	-153.6 (23.5)	73.3 (1840)
<b>25e(Hex)</b> <sup>[c]</sup>	140.5 [391.3]	164.6 [n.b.]	151.7 [118.9]	139.7 [439.2]	-21.2 (27.4)	n.b.
<b>26e(Hex)</b> <sup>[c]</sup>	152.5 [429.1]	163.5 [n.b.]	-	-	-154.0 (26.7)	n.b.
<b>25g(Bu)</b> <sup>[a,g]</sup>	141.6 [394.2]	164.7 br	151.6 [111.0]	140.2 [443.5]	-47.4	88.3
<b>26g(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	152.9 [433]	162.2 (br)	-	-	-189.3	70.5
<b>25g(<sup>t</sup>Bu)</b> <sup>[c]</sup>	149.3 [358.0]	162.7 br	151.3 [125.3]	149.3 [432.3]	-32.1 (28.7)	87.3 (1420)
<b>26g(<sup>t</sup>Bu)</b> <sup>[c]</sup>	154.7 [390.8]	161.5 (br)	-	-	-112.2 (6.2)	70.2 (2120)
<b>28b(Bu)</b> <sup>[c,h]</sup>	142.3 [380.2]	166.3 br [45.9]	150.9 [105.4]	142.1 [427.6]	1.4 (10.5)	89.6 (2640)
<b>29b(Bu)</b> <sup>[c]</sup>	153.9 [420.4]	162.1 (br) [32.8]	-	-	-135.2 (19.7)	73.2 (1640)
<b>28b(Hex)</b> <sup>[c]</sup>	142.4 [382.5]	166.3 br [44.0]	150.9 [105.7]	142.1 [435.8]	1.2 (11.0)	82.3 (900)
<b>29b(Hex)</b> <sup>[c]</sup>	153.9 [419.9]	162.1 (br) [29.9]	-	-	-135.4 (12.0)	75.3
<b>28f(Bu)</b> <sup>[a,i]</sup>	139.9 [391.8]	165.1 [53.8]	152.2 [119.0]	139.1 [442.4]	-19.7   35.8	88.2 (2270)
<b>29f(Bu)</b> <sup>[a,j]</sup>	151.6 [431.1]	164.0 (br) [37.8]	-	-	-153.0   21.4	71.3 (1800)

[d]  $\delta^{119}\text{Sn}$ (Intermediat **24d(Bu)**): -16.0  $\delta^{11}\text{B}$ (Intermediat **24d(Bu)**): n.b.; [e]  $\delta^{119}\text{Sn}$ (Intermediat **24b(Bu)**): 144.1 (59.0),  $\delta^{11}\text{B}$ (Intermediat **24b(Bu)**): 12.5 (580); [f]  $\delta^{119}\text{Sn}$ (Intermediat **24b(Hex)**): 140.1 (98.8),  $\delta^{11}\text{B}$ (Intermediat **24b(Hex)**): 13.5 (810); [g]  $\delta^{119}\text{Sn}$ (Intermediat **24g(Bu)**): 27.0,  $\delta^{11}\text{B}$ (Intermediat **24b(Hex)**): n.b.; [g]  $\delta^{119}\text{Sn}$ (Intermediat **24g(Bu)**): 102.7 (77.0),  $\delta^{11}\text{B}$ (Intermediat **24b(Hex)**): 1.5 (610); [i]  $\delta^{19}\text{F}$ : -120.8; [j]  $\delta^{19}\text{F}$ : -120.9.

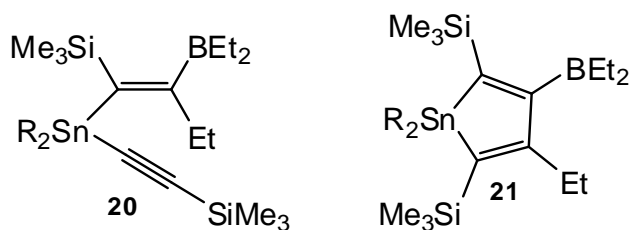


**Tabelle 36:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten der Dialkenylstannane **[25']** und der diborylierten 5-Ringe **25'** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup>,  $\text{CDCl}_3$ <sup>[b]</sup> oder  $\text{Tol-d}_8$ <sup>[c]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C1 C1'	C2 C2'	
<b>[25b(Bu)]<sup>[a,d]</sup></b>	141.5 [454.9]	163.2 br [63.5]	-86.3 (5.4)
<b>25b(Bu)<sup>[a,e]</sup></b>	74.7 [36.3]	144.6 [10.1]	23.4 (7.1)
<b>[25b(Hex)]<sup>[a,f]</sup></b>	141.5 [454.5]	163.3 br [65.7]	-86.4 (9.9)
<b>25b(Hex)<sup>[a,g]</sup></b>	74.7 [35.9]	144.5 [10.0]	23.6 (9.0)
<b>[25d(Bu)]<sup>[b,h]</sup></b>	142.0 [428.3]	165.7 br [69.0]	-149.1 (7.5)
<b>25d(Bu)<sup>[b,i]</sup></b>	75.1 br [71.8]	144.3 [17.0]	-61.3 (10.0)
<b>[25d(Bu)]<sup>[c,j]</sup></b>	142.0 [430.5]	166.0 br [68.7]	-149.6 (7.6)
<b>25d(Bu)<sup>[c,l]</sup></b>	75.4 br [72.2]	144.6 [17.6]	-61.0 (8.5)

[d,e,f,g,i,l] weiteren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet; [h] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 8.9 (4  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BEt}_2$ ), 14.2 (2  $\text{CH}_3$ , Bu), 14.8 [10.6] (2  $\text{CH}_3$ , Et), 21.6 (4  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , br), 23.5 (4  $\text{CH}_2$ , Bu), 23.5 [87.0] (2  $\text{CH}_2$ , Bu), 33.5 [7.5] (2  $\text{CH}_2$ ), 35.3 [62.6] (2  $\text{CH}_2$ ), 142.0, die weiteren Resonanzen wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet; [j] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 8.6 (4  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BEt}_2$ ), 14.0 (2  $\text{CH}_3$ , Bu), 14.6 [10.9] (2  $\text{CH}_3$ ), 21.9 (4  $\text{CH}_2$ ,  $\text{BEt}_2$ , br), 23.2 (4  $\text{CH}_2$ , Bu), 23.8 [86.8] (2  $\text{CH}_2$ ), 33.1 [8.3] (2  $\text{CH}_2$ , Bu), 34.9 [65.8] (2  $\text{CH}_2$ , Et), die weiteren Resonanzen wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet.





**Tabelle 37:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Alkynyl(alkenyl)stannane **20b(Si)**, **20c(Si)**, und **20g(Si)** (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup>,  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> bzw.  $\text{CDCl}_3$ <sup>[c]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz sind jeweils in Strichen gegeben | |.

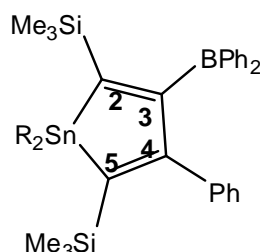
	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ )	$\delta^{119}\text{Sn}$ ( $h_{1/2}$ )
	Sn-C=	=C-B	Sn-C $\equiv$	$\equiv\text{C}$	R/BR <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub> (Alken)	SiMe <sub>3</sub> (Alkin)		
<b>20b(Si)</b> [c,d]	139.2 [229.6]	181.9 br	116.7 [284.1]	119.2 [35.5]	36.7 [137.9], 14.0, 21.9 br, 9.5	-6.2 [80.7] (2.5)	-21.0 [8.5] (2.7)	85.4	-135.7 (31.6)
<b>20c(Si)</b> [a,e]	139.2 [312.3]	182.0 br	116.8 [266.4]	119.4 [34.5]	33.7 [64.5], 13.8, 22.0 br, 9.6	-6.2 [80.7] (1.0)	-21.0 [8.4] (1.2)	n.b.	-136.0 (12.9)
<b>20g(Si)</b> [c, f]	136.8 [321.4] [60.0]	183.1 br	115.9 [275.1] [11.1]	117.9 [34.6] [77.4]	35.2 [135.7], 14.1, 21.2 br, 9.3	-5.5 [95.5] (0.9)	-20.9 [7.8] (0.9)	85.7	-180.5 (39.0)

[d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 0.2 [55.6] (Alkin-SiMe<sub>3</sub>), 1.8 [49.8] (Alken-SiMe<sub>3</sub>), 15.6 [363.9] (Sn-CH<sub>2</sub>), 27.3 [62.4] (CH<sub>2</sub>), 29.5 [24.0] (CH<sub>2</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>); [e] 0.1 [55.4] (Alkin-SiMe<sub>3</sub>), 1.9 [50.8] (Alken-SiMe<sub>3</sub>), alle weiteren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen konnten aufgrund von Überlagerungen mit dem Endprodukt nicht zugeordnet werden; [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 0.2 [55.7] (Alkin-SiMe<sub>3</sub>), 1.3 [13.0] [50.5] (C2-SiMe<sub>3</sub>), 16.5 [334.3] (CH<sub>2</sub>), 27.8 [34.8] (CH<sub>2</sub>), 31.7 [46.2] (CH<sub>2</sub>)

**Tabelle 38:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Stannole **21b(Si)**, **21c(Si)**, **21d(Si)** und **21g(Si)** (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[a]</sup>,  $\text{ToI-d}_8$ <sup>[b]</sup> bzw.  $\text{CDCl}_3$ <sup>[c]</sup> bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz sind jeweils in Strichen gegeben | |.

	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ )	$\delta^{119}\text{Sn}$ ( $h_{1/2}$ )
	C2	C3	C4	C5	R/BR <sub>2</sub>	C2-SiMe <sub>3</sub>	C5-SiMe <sub>3</sub>		
<b>21b(Si)</b> [b,d]	145.5 [166.0] [65.0]	183.7 br	168.5 [83.9] [11.3]	139.5 [229.3] [64.1]	32.1 [83.9], 16.2 [9.8], 22.7 br, 9.7	-10.5 [96.0] (1.2)	-9.2 [96.2] (1.2)	87.0 (1450)	141.8 (36.7)
<b>21c(Si)</b> [d,e]	145.5 [166.5] [64.7]	183.8 br	168.5 [83.7] [11.9]	139.5 [228.7] [64.0]	34.6 [49.9], 16.2 [10.1], 22.7 br, 9.8	-10.5 [96.0] (1.2)	-9.1 [96.2] (1.2)	87.7 (1840)	141.6 (13.7)
<b>21d(Si)</b> [a,f]	142.8 [200.0] {64.7}	184.0 br	169.8 [103.3] {10.9}	136.8 [273.5] {71.8}	31.8 [97.4], 16.1 [10.3], 22.3 br, 9.5	-8.7 [95.5]	-7.2 [96.9]	87.1 (2200)	50.4 (24.5)
<b>21g(Si)</b> [a,g]	144.5 [167.6] [65.2]	181.7 br	166.7 [89.4] [11.8]	138.3 [231.8] [63.8]	31.5 [89.6], 16.1 [10.7], 22.3 br, 9.4	-9.7 [100.2] (0.5)	-8.2 [100.4] (0.5)	86.5 (1400)	83.1 (33.8)

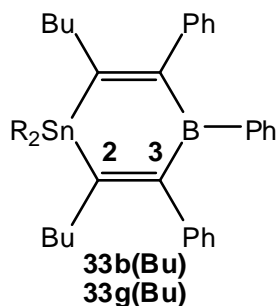
[d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 2.1 [10.0] |51.6| (C2-SiMe<sub>3</sub>), 2.2 [9.3] |51.8| (C5-SiMe<sub>3</sub>), 15.3 [272.5] (Sn-CH<sub>2</sub>), 29.9 [18.6] (CH<sub>2</sub>), 27.4 [51.7] (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 2.1 [10.6] |51.7| (C2-SiMe<sub>3</sub>), 14.3 (2 CH<sub>3</sub>), 15.7 [272.8] (2 Sn-CH<sub>2</sub>), 23.1 (2 CH<sub>2</sub>), 27.8 [18.7] (2 CH<sub>2</sub>), 29.7 (4 CH<sub>2</sub>), 32.3 (4 CH<sub>2</sub>). [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 1.9 [10.6] |52.1| (C5-SiMe<sub>3</sub>), 2.0 [11.2] |52.1| (C2-SiMe<sub>3</sub>), 141.5 [409.3] (C-*i*), 137.0 [39.0] (C-*o*), 128.5 [46.9] (C-*m*), 128.7 [5.9] (C-*p*). [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 1.9 [10.8] |51.5| (C5-SiMe<sub>3</sub>), 2.2 [9.8] |51.7| (C2-SiMe<sub>3</sub>), 14.3 [248.4] (CH<sub>2</sub>), 27.6 [29.1] (CH<sub>2</sub>), 31.8 [55.9] (CH<sub>2</sub>)



**Tabelle 39:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten der Stannole **32b(Si)** und **32g(Si)** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |.

	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ )	$\delta^{119}\text{Sn}$ ( $h_{1/2}$ )	
	C2	C3	C4	C5	R	BR <sub>2</sub>	C2	C5		
<b>32b(Si)</b> [a]	153.7 [160.9] [63.1]	181.0 br	168.8 [88.8] [11.7]	144.5 [210.7] [62.1]	146.5 [92.2]C- <i>i</i> , 129.2, 127.5, 126.3	142.2 C- <i>i</i> br, 127.7, 138.2, 131.4	-9.0 [94.5] [51.9]	-7.7 [91.5] [52.1]	69.8 (2500)	138.1 (24.0)
<b>32g(Si)</b> [b]	152.5 [161.8] [63.6]	179.4 br	167.7 [94.7] [11.4]	143.4 [214.1] [62.6]	146.5 [96.1]C- <i>i</i> , 129.1, 127.6, 126.4	142.1 C- <i>i</i> br, 127.7, 138.1, 131.4	-8.3 [99.0] [51.7]	-6.9 [95.7] [52.2]	69.8 (3200)	79.6 (25.2)

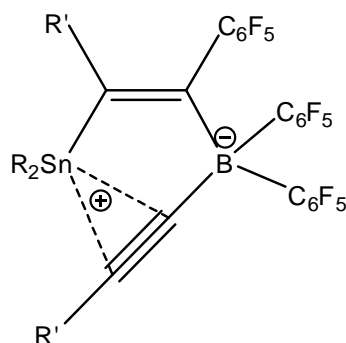
[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 1.9 [7.7] |52.1| (C5-SiMe<sub>3</sub>), 2.3 [10.3] |51.9| (C2-SiMe<sub>3</sub>), 15.6 [275.7] (Sn-CH<sub>2</sub>), 30.3 [19.9] (CH<sub>2</sub>), 27.6 [49.4] (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 0.3 [7.6] |52.2| (C5-SiMe<sub>3</sub>), 2.4 [9.5] |51.7| (C2-SiMe<sub>3</sub>), 14.5 [251.4] (CH<sub>2</sub>), 27.9 [29.3] (CH<sub>2</sub>), 32.1 [55.7] (CH<sub>2</sub>).



**Tabelle 40:** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für **33b(Bu)** und **33g(Bu)** gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungs-konstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ].

	$\delta ^{13}\text{C}$				$\delta ^{119}\text{Sn}$	$\delta ^{11}\text{B}$
	C2	C3	R	BR		
<b>33b(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	164.7 [390.1]	161.0 [36.1]	143.6 [63.6], 128.9, 127.6, 126.1	145.6 br, 131.8, 126.1, 125.1	-133.8 (24.1)	60.4 (2110)
<b>33g(Bu)</b> <sup>[b]</sup>	163.5 [408.5]	161.9 br [38.6]	143.5 [67.5], 129.2, 128.2, 126.8	146.0 br, 131.9, 128.2, 125.9	-182.4 (20.9)	60.6 (2560)

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.0 [336.3] ( $\text{CH}_2$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.8, 27.4 [61.7], 29.5 [21.0], 33.2 [11.2], 36.5 [44.8]; [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.9 [310.2] ( $\text{CH}_2$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ , Bu), 23.1 ( $\text{CH}_2$ , Bu), 28.4 [29.9] ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 [56.8] ( $\text{CH}_2$ , Bu), 33.6 [10.9] ( $\text{CH}_2$ , Bu), 36.7 [46.3] ( $\text{CH}_2$ ).

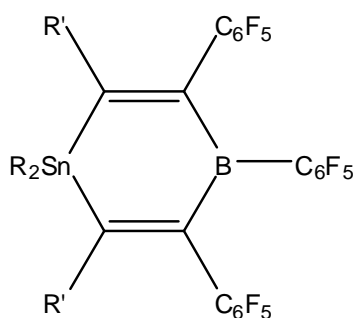


**Tabelle 41:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten<sup>[a]</sup> der beobachteten zwitterionischen Intermediate **34b(H)**, **34d(H)**, **34g(H)**, **38b(Bu)**, **38d(Bu)**, **36b(Si)**, **36d(Si)** und **36g(Si)** Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  (X =  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || |.

	$\delta ^1\text{H} / \delta ^{29}\text{Si}$		$\delta ^{13}\text{C}$	$\delta ^{19}\text{F}$		$\delta ^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ )	$\delta ^{119}\text{Sn}$ ( $h_{1/2}$ )
	olefin	alkin	$\text{R}'_2\text{Sn}$	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$		
<b>34b(H)</b>	6.30 br [220.1]	2.12 [9.9]	21.8 [306.1] (Sn- CH <sub>2</sub> ), 27.7 [60.6] (Sn-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 26.8 [68.8] (CH <sub>2</sub> ), 13.4 (CH <sub>3</sub> )	-141.1 m <i>ortho</i> -157.3 t   21.9   <i>para</i> , -163.8 dt   7.2     21.9   <i>meta</i>	-130.8 m <i>ortho</i> -158.3 t   21.2   <i>para</i> , -164.9 dt   8.1     21.2   <i>meta</i>	-15.3 (116.0)	241.5 (120.0)
<b>34d(H)</b> <sup>[b]</sup>	6.26 br [242.4]	2.34 [11.5]	134.4 [n.b.] (C- <i>i</i> ), 137.1 [41.7] (C- <i>o</i> ), 129.8 [59.1] (C- <i>m</i> ), 130.6 [12.8] (C- <i>p</i> )	-140.5 m <i>ortho</i> -157.1 t   21.5   <i>para</i> , -164.0 dt   7.5     21.5   <i>meta</i>	-130.5 m <i>ortho</i> -158.6 t   20.9   <i>para</i> , -165.1 dt   8.3     20.9   <i>meta</i>	-15.2 (203.0)	68.9 (110.0)
<b>34g(H)</b>	6.28 br [244.3]	2.57 [7.1]	21.9 [276.6] (Sn- CH <sub>2</sub> ), 26.9 [38.1] (CH <sub>2</sub> ), 29.6 [72.8] (CH <sub>2</sub> )	-141.4 m <i>ortho</i> -157.0 t   21.7   <i>para</i> , -163.8 dt   7.7     21.7   <i>meta</i>	-130.8 m <i>ortho</i> -158.0 t   20.7   <i>para</i> , -164.9 dt   8.7     20.7   <i>meta</i>	-15.4 (126.0)	225.8 (125.0)
<b>38d(Bu)</b> <sup>[c]</sup>	-	-	21.1 [279.7] (Sn- CH <sub>2</sub> ), 28.0 [21.7] (Sn-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 27.0 [67.0] (CH <sub>2</sub> ), 13.4 (CH <sub>3</sub> )	-140.2 m <i>ortho</i> -157.8 t   21.3   <i>para</i> , -164.1 m <i>meta</i>	-130.8 m <i>ortho</i> -159.6 t   20.7    <i>para</i> , -165.5 m <i>meta</i>	-12.4 (141.0Hz)	240.3 (44.3)
<b>38d(Bu)</b> <sup>[d]</sup>	-	-	137.2 [489.6] (C- <i>i</i> ), 136.3 [49.3] (C- <i>o</i> ), 130.1 [58.6] (C- <i>m</i> ), 131.9 [12.7] (C- <i>p</i> )	-139.7 m <i>ortho</i> -157.8 t   21.3   <i>para</i> , -164.3 dt   7.4     21.3   <i>meta</i>	-130.3 m <i>ortho</i> -159.6 t   20.7   <i>para</i> , -165.6 dt   8.3     20.7   <i>meta</i>	-12.2 (236)	89.5 (33.0)
<b>36b(Si)</b> <sup>[e]</sup>	-6.8	-9.3	22.9 [272.9] (Sn- CH <sub>2</sub> ), 28.3 [60.1] (Sn-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 27.1 [73.8] (CH <sub>2</sub> ), 13.4 (CH <sub>3</sub> )	-139.3 m <i>ortho</i> -157.9 t   20.9   <i>para</i> , -164.2 dt   7.5     20.9   <i>meta</i>	-130.2 m <i>ortho</i> -159.1 t   20.4   <i>para</i> , -165.3 dt   8.3     20.4   <i>meta</i>	-12.9 (139.1)	247.7 (99.0)
<b>36d(Si)</b> <sup>[f]</sup>	-5.6	-7.2	135.5 [448.5], 136.2 [48.1], 129.3 [62.5], 131.6 [12.1]	-138.9 m <i>ortho</i> -156.9 t   21.2   <i>para</i> , -163.7 dt   7.9     21.2   <i>meta</i>	-129.7 m <i>ortho</i> 158.2 t   21.2   <i>para</i> , -164.7 dt   7.9     21.2   <i>meta</i>	-12.7 (90)	76.3
<b>36g(Si)</b> <sup>[g]</sup>	-5.9	-7.8	22.9 [242.4] (Sn- CH <sub>2</sub> ), 27.2 [n.b.] (CH <sub>2</sub> ), 30.2 [74.2] (CH <sub>2</sub> )	-140.0 m <i>ortho</i> -157.9 t   20.9   <i>para</i> , -164.2 dt   7.6     20.9   <i>meta</i>	-130.5 m <i>ortho</i> -158.7 t   20.9   <i>para</i> , -165.2 dt   8.5     20.9   <i>meta</i>	-12.8 (97)	200.6 (124)

[a] In  $C_6D_6$  bei 296K.  $^{13}C$ -NMR-Signale für Kohlenstoffatome, direkt an Bor gebunden sind breit (br) aufgrund teilweise relaxierter  $^{13}C$ - $^{11}B$ -Spin-Spin-Kopplung;<sup>[27]</sup>  $^nJ_{^{119}Sn,^{13}C}$  in Hz in eckigen Klammern [ ];  $^nJ_{^{19}F,^{13}C}$  und  $^nJ_{^{19}F,^{19}F}$  in Hz in Doppelstrichen || ||; die Phenyl-Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet; [b] andere  $^{13}C$ -NMR-Signale: 122.2[55.8] ( $\equiv C-H$ ), 153.8[603.6] (Sn-CH=); [c] andere  $^{13}C$ -NMR-Signale: 12.9 ( $CH_3$ ), 13.7 ( $CH_3$ ), 20.6 ( $CH_2$ ), 21.4 ( $CH_2$ ), 22.5 [6.3]( $CH_2$ ), 30.0 ( $CH_2$ ), 34.8 [32.7] ( $CH_2$ ), 36.1 [96.4] ( $CH_2$ ), 100.8 (br, B-C $\equiv$ ), 118.4 [48.9] ( $\equiv C-Bu$ ), 119.0 (t, ||21.5], C-*i*,  $C_6F_5$ ), 120.6 (br, C-*i*, B- $C_6F_5$ ), 155.3 [490.5] (Sn-C=), 154.9 (br, =C-B); [d] andere  $^{13}C$ -NMR-Signale: 12.7 ( $CH_3$ ), 13.3 ( $CH_3$ ), 21.1 ( $CH_2$ ), 21.4 ( $CH_2$ ), 22.4 [9.4]( $CH_2$ ), 26.1 [100.8] ( $CH_2$ ), 29.2 ( $CH_2$ ), 35.0 [35.8] ( $CH_2$ ), 100.8 (br, B-C $\equiv$ ), 118.4 [48.9] ( $\equiv C-Bu$ ), 119.0 (t, ||21.5], C-*i*,  $C_6F_5$ ), 120.6 (br, C-*i*, B- $C_6F_5$ ), 155.3 [490.5] (Sn-C=), 154.7 (br, =C-B); [e] andere  $^{13}C$ -NMR-Signale: -0.5 (SiMe $_3$ ), 0.1 (SiMe $_3$ ), 112.8 (br, B-C $\equiv$ ), 119.7 (br, C-*i*, B- $C_6F_5$ ), 122.4 (t, 21.8, C-*i*,  $C_6F_5$ ), 124.3[n.m.] ( $\equiv C-Si$ ), 156.9 (br, =C-B), 157.4 [n.m.] (Sn-CH=), [f] andere  $^{13}C$ -NMR-Signale: -1.1 (SiMe $_3$ ), 0.2 (SiMe $_3$ ), 113.0 (br, B-C $\equiv$ ), 116.9 [n.m.] ( $\equiv C-Si$ ), 119.2 (br, C-*i*, B- $C_6F_5$ ), 122.2 (t, 21.5, C-*i*,  $C_6F_5$ ), 155.8 [n.m.] (Sn-CH=), 156.3 (br, =C-B). [g] andere  $^{13}C$ -NMR-Signale: -0.26 (SiMe $_3$ ), 0.1 (SiMe $_3$ ), 113.2 (br, B-C $\equiv$ ), 116.5 [n.m.] ( $\equiv C-Si$ ), 119.1 (br, C-*i*, B- $C_6F_5$ , ||20.7||), 121.8 (t, ||21.7||, C-*i*,  $C_6F_5$ ), 152.1 [n.m.] (Sn-CH=), 156.6 (br, =C-B).

## Anhang



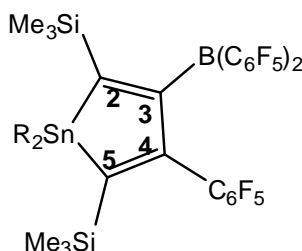
**Tabelle 42:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten <sup>[a]</sup> der 1,4-Stannaboracyclohexa-2,5-diene **35b(H)**, **35d(H)**, **35g(H)**, **39b(Bu)** und **39d(Bu)**, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || |).

	$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{19}\text{F}$		$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	
	$\text{R}'_2\text{Sn}$	$\text{Sn-C=}$	$=\text{C-B}$	$\text{R}^{[\text{b}]}$	$\text{BR/BR}_2^{[\text{l}]}$ $_{\text{b}}$	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{BC}_6\text{F}_5$	$(h_{1/2})$	$(h_{1/2})$
<b>35b(H)</b>	12.3 [386.6] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 29.3 [27.1] ( $\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.0 [60.6] ( $\text{CH}_2$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ )	180.0 [319.7]	149.7 [50.8] br	121.4 t   20.5   [51.7] C- <i>i</i>	116.4 br C- <i>i</i>   25.4	-143.4 m <i>ortho</i> -156.6 t   21.5   <i>para</i> -162.7 dt   8.4   21.5   <i>meta</i>	-132.5 m <i>ortho</i> -150.7 t   20.5   <i>para</i> -161.3 dt   8.2     20.5   <i>meta</i>	57.0 (2100)	-134.4 (25.0)
<b>35d(H)</b>	134.4 [n.m.] (C- <i>i</i> ), 137.1 [41.7] (C- <i>o</i> ), 129.8 [59.1] (C- <i>m</i> ), 130.6 [12.8] (C- <i>p</i> )	174.6 [409.5]	150.6 br	121.4 t   19.9   C- <i>i</i>	116.4 br C- <i>i</i>   25.2	-143.0 m <i>ortho</i> -156.6 t   21.3   <i>para</i> -162.9 dt   8.5     21.3   <i>meta</i>	-132.3 m <i>ortho</i> -150.7 t   22.6   <i>para</i> -161.4 dt   8.3     22.6   <i>meta</i>	58.0 (3300)	-212.8 (18.5)
<b>35g(H)</b>	11.7 [356.8] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 27.8 [34.1] ( $\text{CH}_2$ ), 30.7 [69.4] ( $\text{CH}_2$ )	179.2 [341.8]	150.0 br	121.2 t   19.4   C- <i>i</i>	115.9 br C- <i>i</i>   26.8	-143.1 m <i>ortho</i> -156.5 t   20.5   <i>para</i> -162.7 dt   7.2     20.5   <i>meta</i>	-132.3 m <i>ortho</i> -150.7 t   20.5   <i>para</i> -161.4 dt   7.7   20.5   <i>meta</i>	55.5 (2500)	-176.5 (35.0)
<b>39d(Bu)<sup>l</sup><sub>cl</sub></b>	13.7 [357.4] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 29.2 [25.1] ( $\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.3 [60.6] ( $\text{CH}_2$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ )	197.8 [336.2]	150.0 br	118.4 t   22.3   C- <i>i</i>	n.b.	-140.5 m <i>ortho</i> -156.1 t   21.1  , <i>para</i> -162.9 m <i>meta</i>	-132.7 m <i>ortho</i> -153.1 t   21.1   <i>para</i> -162.1 m <i>meta</i>	56.8 (2070)	-129.7 (16.2)

## Anhang

<b>39d(Bu)<sup>d]</sup></b>	136.8 [n.b.] (C- <i>i</i> ), 136.1 [48.9] (C- <i>o</i> ), 129.3 [29.9] (C- <i>m</i> ), 130.5 [13.8] (C- <i>p</i> )	180.1 [500.7], 188.1 [456.6]	161.9 br [48.1]	117.0 t   23.7  , 118.4 t   31.5   C- <i>i</i>	108.1   44.3   br C- <i>i</i>	-132.9 m, -140.7 m <i>ortho</i> -154.7 t   20.4  , -155.6 t   21.2   <i>para</i> -162.9 dt   6.9     20.4  , -162.4 dt   7.9     21.2   <i>meta</i>	-118.7 m <i>ortho</i> -149.1 t   20.5   <i>para</i> -158.7 m <i>meta</i>	58.4 (2570)	-239.9 (64.1)
-----------------------------	--	---------------------------------------	-----------------------	--	-------------------------------------	---	--	----------------	------------------

[a] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 296K. <sup>13</sup>C-NMR-Signale für Kohlenstoffatome, direkt an Bor gebunden sind breit (br) aufgrund teilweise relaxierter <sup>13</sup>C-<sup>11</sup>B-Spin-Spin-Kopplung;<sup>[27]</sup> <sup>n</sup>J<sub>119Sn,13C</sub> in Hz in eckigen Klammern [ ]; <sup>n</sup>J<sub>19F,13C</sub> und <sup>n</sup>J<sub>19F,19F</sub> in Hz in Doppelstrichen || ||; [b] die weiteren Phenyl-Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet; [c] andere <sup>13</sup>C-NMR-Signale: 13.8 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 32.0 [13.0] (CH<sub>2</sub>), 40.9 [41.2] (CH<sub>2</sub>); [d] andere <sup>13</sup>C-Signale: 13.4 (CH<sub>3</sub>), 13.5 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 31.9 [13.3] (CH<sub>2</sub>), 32.6 [14.3] (CH<sub>2</sub>), 39.0 [48.1] (CH<sub>2</sub>), 40.1 [39.3] (CH<sub>2</sub>).



**Tabelle 43:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopische Daten <sup>[a]</sup> der Stannole **37b(Si)**, **37d(Si)** und **37g(Si)** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  (X =  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) in Hz in [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz in | |, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz in || |.

	$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{19}\text{F}$		$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ )	$\delta^{119}\text{Sn}$ ( $h_{1/2}$ )
	C2	C3	C4	C5	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	C2	C5		
<b>37b(Si)</b> <sup>[b]</sup>	165.5 [139.2] [59.7]	173.8 br	146.1 [96.9]	158.0 [178.2] [57.7]	-139.4 m <i>ortho</i> -156.0 t   21.1  , <i>para</i> -161.9, -165.4 dt   21.1     7.9   <i>meta</i>	-127.1 m, br <i>ortho</i> -144.7 m, br <i>para</i> -161.9, -163.0 m, br <i>meta</i>	-9.0 [73.7], -8.6 <sup>[e]</sup> , -9.1 <sup>[f]</sup>	-7.6 [76.2], -7.4 <sup>[e]</sup> , -7.6 <sup>[f]</sup>	63.7 (5000), 62.9 (1270) <sup>[f]</sup>	151.6 (24.8), 153.7 (189.4) <sup>[e]</sup> , 150.1 (75.2) <sup>[f]</sup>
<b>37d(Si)</b> <sup>[c]</sup>	162.3 [179.8] [60.1]	174.6 br	147.3 [n.b.]	155.2 [227.3] [57.4]	-139.4 m <i>ortho</i> -155.5 t   21.2  , <i>para</i> -161.5, -165.0   21.2     7.8   <i>meta</i>	-127.2 m, br <i>ortho</i> -144.0 m, br <i>para</i> -161.5, -162.7 m, br <i>meta</i>	-7.4 [75.7], -7.1 <sup>[e]</sup> , -7.5 <sup>[f]</sup>	-5.9 [75.4], -5.5 <sup>[e]</sup> , -6.0 <sup>[f]</sup>	60.9 (5400), 64.6 (1430) <sup>[f]</sup>	45.8 br (27.0), 44.8 (91.7) <sup>[f]</sup>
<b>37g(Si)</b> <sup>[d]</sup>	163.8 [144.6] [61.5]	172.0 br	144.8 [n.b.]	156.3 [184.4] [57.7]	-139.8 m <i>ortho</i> -156.0 t   20.7  , <i>para</i> -161.7, -165.1 m <i>meta</i>	-127.3 m, br <i>ortho</i> -144.5 m, br <i>para</i> -161.7, -163.0 m, br <i>meta</i>	-8.3 [81.1], -7.9 <sup>[e]</sup> , -8.3 <sup>[f]</sup>	-6.6 [78.1], -6.3 <sup>[e]</sup> , -6.7 <sup>[f]</sup>	62.3 (4000), 63.6 (1220) <sup>[f]</sup>	94.2 (30.0), 93.1 (276.8) <sup>[e]</sup> , 94.9 (91.9) <sup>[f]</sup>

[a] In  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 296 K.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für Kohlenstoffatome, direkt an Bor gebunden sind breit (br) aufgrund teilweise relaxierter  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Kopplung;<sup>[27]</sup>  $^nJ_{^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}}$  in Hz in eckigen Klammern [ ];  $^nJ_{^{19}\text{F},^{13}\text{C}}$  und  $^nJ_{^{19}\text{F},^{19}\text{F}}$  in Hz in geschweiften Klammern || |; [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: 0.0 [53.0] ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.7 [52.0] ( $\text{SiMe}_3$ ), 16.6 ( $\text{CH}_2$ ) [296.0], 29.8 ( $\text{CH}_2$ ) [22.7], 27.5 ( $\text{CH}_2$ ) [51.2], 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 120.2 t [22.0] C-*i*, 114.0 t [20.8] C-*i*, die weiteren Phenyl-Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet;  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten (Tol- $\text{d}_8$ , 193K):  $\text{C}_6\text{F}_5$ : -138.9, -140.4 (br, *o*-F), -154.4 (br., *p*-F), -161.5, -163.6 (br, *m*-F),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ : -119.9, -126.6 (br, *o*-F), -127.7, -132.2 (br, *o*-F), -138.4 (br, *p*-F), -147.0 (br, *p*-F), -160.5, -160.8 (br, *m*-F), -159.6, -163.3 (br, *m*-F); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: 0.2 [53.2] ( $\text{SiMe}_3$ ), 2.0 [55.2] ( $\text{SiMe}_3$ ), C-*i* 139.2 [n.b.], C-*o* 137.1 [40.9], C-*m* 128.5 [43.2], C-*p* 130.1 [n.b.], 120.5 t [21.7] C-*i*, 114.0 t [20.3] C-*i*, die weiteren Phenyl-Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet;  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten (Tol- $\text{d}_8$ , 193K):  $\text{C}_6\text{F}_5$ : -138.3, -140.3 (br, *o*-F), -153.7 (br., *p*-F), -160.9, -162.9 (br, *m*-F),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ : -120.0, -126.3 (br, *o*-F), -127.8, -131.5 (br, *o*-F), -137.9 (br, *p*-F), -145.8 (br, *p*-F), -158.4, -160.3 (br, *m*-F), -159.6, -162.9 (br, *m*-F); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: -0.26 [52.6] ( $\text{SiMe}_3$ ), 2.0 [52.3] ( $\text{SiMe}_3$ ), 14.9 ( $\text{CH}_2$ ) [269.2], 27.5 ( $\text{CH}_2$ ) [30.7], 31.7 ( $\text{CH}_2$ ) [61.4], 120.5 t [22.6] C-*i*, 114.4 t [20.9] C-*i*, die weiteren Phenyl-Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet;  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten (Tol- $\text{d}_8$ , 193K):  $\text{C}_6\text{F}_5$ : -140.0, -140.3 (br, *o*-F), -154.6 (br., *p*-F), -161.4 -163.2 (br, *m*-F),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ : -119.8, -126.4 (br, *o*-F), -128.0, -132.0 (br, *o*-F), -138.3 (br, *p*-F), -146.7 (br, *p*-F), -159.1, -160.2 (br, *m*-F), -160.7, -163.3 (br, *m*-F).



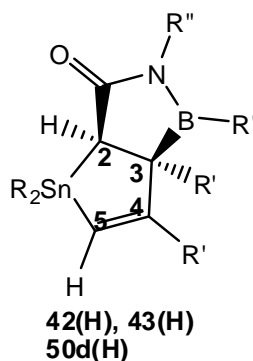
**Isoselenocyanate**

**Tabelle 44:**  $^{77}\text{Se}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten für Pentyloselenocyanat **40** und Cyclohexyloselenocyanat **41** in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[a]</sup> bzw  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[b]</sup> bei 296 K, Kopplungskonstanten  $^1J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C})$  sind in Hz in [[ ]], Halbwerstbreiten  $h_{1/2}$  sind in Hz in ( ).

	$\delta ^{13}\text{C}$		$\delta ^{77}\text{Se}$
	R-N	N=C=Se	
<b>40</b> <sup>[a,c]</sup>	45.4 (CH), 29.0 (CH <sub>2</sub> ), 28.5 (CH <sub>2</sub> ), 21.8 (CH <sub>2</sub> ), 13.7 (CH <sub>3</sub> )	121.7 [[301.6]]	-352.5 (2.9)
<b>41</b> <sup>[b,d]</sup>	55.7 (CH), 32.5 (CH <sub>2</sub> ), 24.9 (CH <sub>2</sub> ), 23.0 (CH <sub>2</sub> )	123.9 [[301.5]]	-359.1 (6.9)

[c]  $\delta ^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.89 (3H, t, 6.8 Hz), 1.27-1.43 (4H, m), 1.66-1.76 (2H, m), 3.58 (2H, t, 6.7); [d]  $\delta ^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 399.81 MHz, 296 K): 0.69-1.30 (10H, m), 2.86 (1H, m).

**Bicyclen**

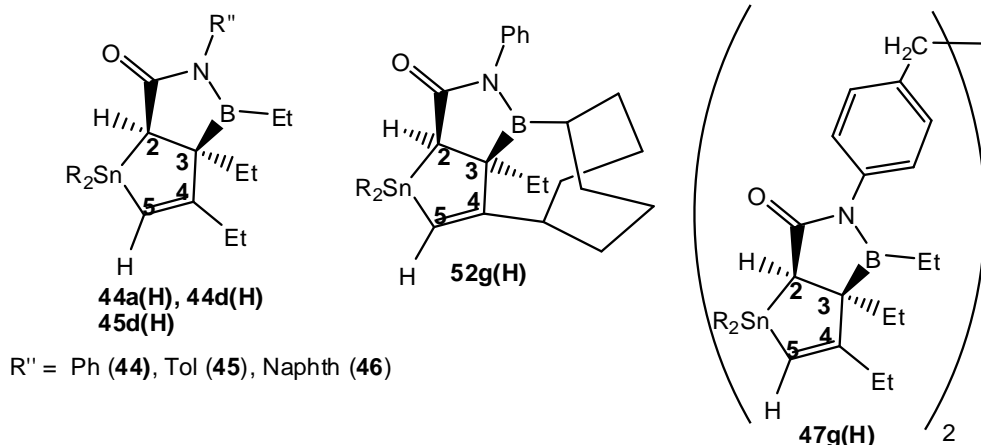


R' = Et (**42,43**), Pr (**50**)  
R'' = Et (**42**), Hex (**43**), Et (**50**)

**Tabelle 45.** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die aus Stannolen und alkylische Isocyanaten erhaltenen Bicyclen **42a(H)** - **42g(H)**, **43b(H)** und **50d(H)** - **50e(H)** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ]).

	$\delta^{13}\text{C}$									$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$
	C2	C3	C4	C5	C=O	BEt	Et(3)	Et(4)	NR			
<b>42a(H)</b> <sup>[a]</sup>	118.5 [464.9]	167.8 [51.6]	54.0 br	42.4 [209.6]	188.9 [15.0]	7.3 br, 7.9	27.3 [16.0], 12.9	27.1 [78.8], 9.6	35.0, 16.2	77.7 (4.5)	56.4 (907)	-
<b>42b(H)</b> <sup>[b]</sup>	118.4 [412.1]	168.2 [43.5]	54.2 br [21.2]	41.7 [179.8]	189.5 [12.8]	7.3 br, 8.0	26.7 [11.0], 13.1	27.0 [72.0], 9.7	35.2, 16.2	71.8 (3.7)	56.5 (1450)	-
<b>42c(H)</b> <sup>[c]</sup>	119.0 [407.7]	168.8 [46.4]	54.5 br [20.5]	41.8 [189.5]	187.9 [14.7]	7.6 br, 8.3	27.2 [n.m.], 13.5	27.1 [n.m.], 10.0	35.5, 16.6	68.3 (3.9)	55.2 (1450)	-
<b>42d(H)</b> <sup>[d]</sup>	116.0 [499.8]	171.6 [59.2]	53.9 br [26.7]	43.6 [230.1]	187.8 [15.3]	7.3 br, 8.0	27.5 [20.1], 13.1	27.7 [84.4], 9.8	35.1, 15.3	-8.2 (2.4)	56.8 (1330)	-
<b>42e(H)</b> <sup>[e]</sup>	117.0 [436.1]	169.5 [52.9]	53.8 br	41.4 [192.4]	188.5 [11.3]	7.3 br, 7.7	27.1 [15.4], 13.2	27.3 [78.2], 9.2	35.3, 16.2	56.4 (7.2)	56.1 (1250)	-
<b>42f(H)</b> <sup>[f]</sup>	116.6 [437.4]	170.1 [53.0]	53.8 [24.9]	41.3 [195.1]	188.4 [10.8]	7.2 br, 7.8	27.1 [15.6], 13.1	27.3 [79.1], 9.1	35.4, 16.1	55.8 [27.6]	55.6 (1700)	-120.2 (m)
<b>42g(H)</b> <sup>[g]</sup>	117.4 [434.0]	168.7 [47.9]	53.8 br	41.9 [186.3]	189.2 [14.7]	7.4 br, 8.1	27.5 [n.m.], 13.1	27.4 [78.2], 9.8	35.2, 16.3	35.4 (3.0)	55.6 (950)	-
<b>43b(H)</b> <sup>[h]</sup>	118.3 [412.3]	168.1 [44.3]	54.1 br [20.3]	41.5 [180.2]	189.2 [12.8]	7.3 br, 7.7	27.5 [14.3], 13.4	27.3 [72.6], 9.5	40.7, 30.9, 30.8, 28.7, 22.3, 12.9	71.7 (5.0)	56.0 (1900)	-
<b>50d(H)</b> <sup>[i]</sup>	116.1 [498.0]	170.5 [56.8]	53.7 br [26.2]	44.2 [228.8]	187.8 [14.7]	22.1 br, 18.4, 10.0	37.6 [19.6], 18.9, 14.8	37.3 [80.1], 17.9, 14.4	35.2, 15.2	-7.3 (3.4)	56.6 (1160)	-
<b>50e(H)</b> <sup>[j]</sup>	117.2 [435.9]	168.4 [51.5]	53.7 br	41.8 [191.8]	188.6 [11.5]	22.1 br, 17.7, 10.0	37.1 [15.2], 18.5, 14.6	36.9 [72.3], 18.4, 14.3	35.5, 16.2	58.8 (1.6)	57.7 (1220)	-

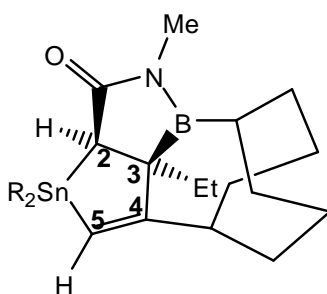
[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -6.9 [350.4]/-9.3 [344.0] (Sn-CH<sub>3</sub>); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.4 [342.6] (Sn-CH<sub>2</sub>), 13.0 [350.5] (Sn-CH<sub>2</sub>), 28.8 [22.5] (2 CH<sub>2</sub>), 27.5 [47.0] (CH<sub>2</sub>), 27.5 [47.0] (CH<sub>2</sub>), 13.5 (CH<sub>3</sub>), 13.6 (CH<sub>3</sub>); [c] in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.2 [343.0] (Sn-CH<sub>2</sub>), 13.3 [348.2] (Sn-CH<sub>2</sub>), 29.6 [n.m.] (2 CH<sub>2</sub>), 27.9 [n.m.] (2 CH<sub>2</sub>), 34.2 (2 CH<sub>2</sub>), 32.3 (2 CH<sub>2</sub>), 29.8 (2 CH<sub>2</sub>), 23.1 (2 CH<sub>2</sub>) 14.3 (2 CH<sub>3</sub>); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 137.1 [524.9]/138.5 [540.6] (C-*l*), 136.5 [41.2]/136.9 [39.1] (C-*o*), 128.3 [54.0]/128.7 [55.8] (C-*m*), 129.1 [12.1]/129.2 [12.6] (C-*p*); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.2 [283.4]/21.0 [296.4] (Sn-CH<sub>2</sub>), 140.3 [43.9]/140.5 [41.3] (C-*l*), 127.5 [26.8]/127.6 [27.1] (C-*o*), 128.3 [n.m.]/128.3 [n.m.] (C-*m*), 123.7 [16.7]/123.8 [25.8] (C-*p*); [f] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 19.1 [289.1] (CH<sub>2</sub>), 135.8 ||3.0|| [42.5]/136.0 ||3.1|| [40.8] (d, C-*l*), 128.8 ||7.8|| [27.2]/128.6 ||7.5|| [26.1] (d, C-*o*), 115.0 ||21.3|| [14.0]/115.0 ||21.2|| [12.8] (d, C-*m*), 160.0 ||241.7|| [17.9]/159.8 ||242.1|| [17.4] (d, C-*p*); [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.6 [313.9]/13.6 [324.7] (Sn-CH<sub>2</sub>), 27.8 [31.2]/28.0 [32.1] (CH<sub>2</sub>), 31.4 [59.8] (CH<sub>2</sub>); [h] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.3 [347.7]/12.8 [350.5] (Sn-CH<sub>2</sub>), 28.7 [22.2] (2 CH<sub>2</sub>), 26.6 [56.0] (CH<sub>2</sub>), 26.9 [59.1] (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>); [i] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 137.1 [523.3]/138.6 [538.8] (C-*l*), 136.5 [41.6]/136.9 [39.4] (C-*o*), 128.3 [52.8]/128.6 [54.1] (C-*m*), 129.1 [12.1]/129.2 [11.4] (C-*p*); [j] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 20.3 [281.5]/21.0 [292.5] (Sn-CH<sub>2</sub>), 140.4 [41.0]/140.6 [43.9] (C-*l*), 127.6 [26.8]/127.6 [27.4] (C-*o*), 128.4 [15.7]/128.4 [13.1] (C-*m*), 123.8 [16.9]/123.8 [16.9] (C-*p*).



**Tabelle 46:** Gemessene <sup>119</sup>Sn-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten für die erhaltenen Bicyclen **44a(H)**, **44d(H)**, **45d(H)**, **46b(H)** und **47g(H)** (gemessen in CDCl<sub>3</sub> bei 296 K), Halbwertsbreiten h<sub>1/2</sub> in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J(<sup>119</sup>Sn,X) (X = <sup>29</sup>Si, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$									$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5	C=O	B-R	Et(3)	Et(4)	NR		
<b>44a(H)</b> <sup>[a]</sup>	119.1 [466.3]	168.0 [50.8]	54.6 br	42.8 [199.9]	188.0 [14.8]	7.8 br, 7.7	27.7 [15.7], 13.1	27.4 [79.3], 9.9	126.8, 127.4, 128.8, 138.7	83.5 (2.6)	56.5 (1020)
<b>44d(H)</b> <sup>[b]</sup>	116.0 [501.8]	171.8 [57.1]	54.3 br [29.4]	44.0 [218.1]	186.7 [15.6]	7.5 br, 7.7	27.8 [21.2], 13.1	27.9 [84.6], 9.9	127.1, 128.5, 129.4, 138.3	-6.5 (5.5)	59.8 (1600)
<b>45d(H)</b> <sup>[c]</sup>	115.8 [501.0]	171.7 [56.8]	54.1 br [28.3]	43.9 [219.0]	186.7 [15.4]	7.4 br, 7.6	27.6 [21.4], 13.0	27.7 [83.3], 9.8	20.7, 125.6, 126.5, 136.0, 141.4	-6.7 (7.1)	57.9 (1620)
<b>46b(H)</b> <sup>[d]</sup>	119.4 [411.4]/ 119.7 [408.1]	167.8 [42.7]/ 168.4 [44.4]	54.9 br/ 55.0 br [16.8]	41.5 [171.2]/ 41.0 [177.2]	188.1 [12.8]/ 188.3 [11.3]	7.9 br 7.8	28.8 [n.o.], 13.0	28.7 [70.6], 9.9	[e]	76.4 (2.6)/ 76.7 (2.7)	56.1 (1350)
<b>47g(H)</b> <sup>[f]</sup>	126.7 [430.2]	168.2 [44.8]	54.2 br [16.8]	44.6 [193.3]	187.9 [13.9]	44.9 [76.6], 30.0, 28.4, 26.9, 26.1, 24.0, 24.8br, 21.5 34.2 [11.0], 9.8	27.8 [n.o.], 13.1	34.2 [11.1], 9.8	126.8, 127.3, 128.7, 139.1	18.4 (3.3)	57.4 (2050)
<b>52g(H)</b> <sup>[g]</sup>	117.8 [434.0]	168.7 [46.6]	54.2 br [24.6]	42.2 [176.1]	188.1 [14.7]	7.8 br, 7.9	27.8 [n.o.], 13.1	27.6 [76.9], 10.0	41.0, 124.6, 127.3, 129.4, 139.1	40.0 (5.7)	56.9 (3120)

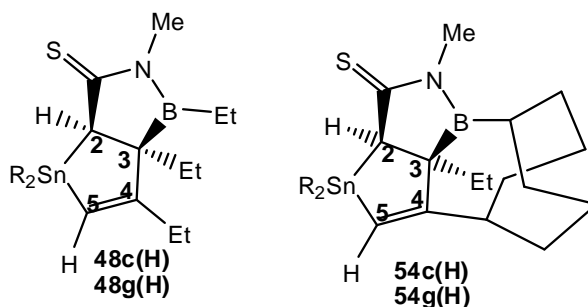
[a] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: -6.5 [353.8]/-8.7 [341.5] (Sn-CH<sub>3</sub>); [b] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 137.1 [520.1]/138.1 [548.2] (C-*l*), 136.5 [42.6]/137.1 [39.4] (C-*o*), 128.6 [57.0]/128.7 [53.0] (C-*m*), 129.3 [12.1]/129.4 [13.9] (C-*p*); [c] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 136.9 [519.5]/138.0 [549.9] (C-*l*), 136.3 [42.0]/137.0 [39.2] (C-*o*), 128.0 [52.3]/128.2 [55.4] (C-*m*), 129.3 [n.o.]/129.4 [n.o.] (C-*p*); [d] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 13.1 [356.2] (CH<sub>2</sub>), 13.5 (2 CH<sub>3</sub>), 26.7 (2 CH<sub>2</sub>), 27.9 (CH<sub>2</sub>), 28.0 (CH<sub>2</sub>); [e] 121.7, 122.4, 125.3, 125.8, 126.5, 126.6, 128.0, 129.5, 130.6, 134.0, 122.9/ 122.9, 124.6, 125.1, 125.7, 125.9, 128.1, 128.2, 128.3, 130.2, 134.1, 135.8; [f] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 11.4 [326.3]/13.2 [323.3] (Sn-CH<sub>2</sub>), 27.7 [32.6]/27.8 [32.0] (CH<sub>2</sub>), 31.2 [60.7] (CH<sub>2</sub>); [g] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 11.9 [311.3]/13.8 [328.0] (Sn-CH<sub>2</sub>), 27.7 [31.3]/27.8 [32.5] (CH<sub>2</sub>), 31.3 [60.5] (CH<sub>2</sub>).



**Tabelle 47:** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Bicyclen **51b(H)**, **51d(H)**, **51e(H)** und **51g(H)** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$								$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5	C=O	BBN	Et(4)	NR		
<b>51b(H)</b> <sup>[b]</sup>	127.5 [406.0]	168.2 [42.7]	54.1 br	45.0 [194.2]	189.1 [12.3]	45.1 [71.4], 30.2, 28.9, 28.3, 27.1, 24.1, 24.0 br 21.6	34.4 [10.2], 9.8	35.5, 15.6	51.2 (2.5)	58.6 (1400)
<b>51d(H)</b> <sup>[d]</sup>	124.9 [492.8]	171.8 [59.3]	54.2 br	46.9 [244.3]	187.5 [15.2]	45.3 [83.1], 30.4, 28.4, 27.2, 26.9, 24.3, 24.0 br 21.6	34.6 [10.5], 10.2	35.6 15.3	-25.5 (3.0)	57.4 (1190)
<b>51e(H)</b> <sup>[e]</sup>	125.6 [435.6]	170.1 [52.4]	53.9 br	45.2 [204.4]	188.3 [11.0]	45.2 [76.9], 30.0, 28.4, 27.0, 26.6, 24.0, 23.8 br, 21.5	34.4, 9.5	35.8 15.8	39.9 (4.6)	60.3 (1720)
<b>51g(H)</b> <sup>[g]</sup>	126.2 [429.5]	168.3 [46.2]	53.7 br	44.8 [200.7]	188.8 [13.8]	44.9 [76.8], 30.0, 28.4, 27.1, 26.7, 24.1, 24.0 br, 21.5	34.2 [11.1], 9.8	35.5 15.6	15.5 (2.6)	58.1 (1180)

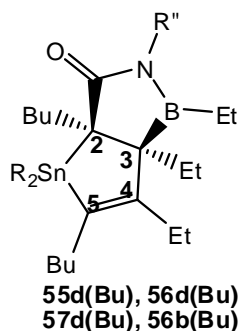
[b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.2 [351.4] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 13.0 [348.4] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 28.8 [23.0] (2  $\text{CH}_2$ ), 27.5 [57.2] ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 [57.2] ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 13.5 ( $\text{CH}_3$ ); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 137.3 [537.4]/138.6 [536.2] (C-*i*), 136.6 [42.0]/136.8 [39.2] (C-*o*), 128.4 [54.1]/128.6 [54.6] (C-*m*), 129.0 [15.2]/129.2 [12.5] (C-*p*); [e] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 19.8 [293.6]/21.5 [289.4] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 140.3 [43.9]/140.5 [41.3] (C-*i*), 127.5 [26.9]/127.6 [27.2] (C-*o*), 128.2 [14.2]/128.5 [14.2] (C-*m*), 123.6 [16.7]/123.9 [16.7] (C-*p*); [g] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 11.2 [321.6]/13.1 [325.0] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 27.8 [32.5]/27.9 [32.4] ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 [59.2] ( $\text{CH}_2$ ).



**Tabelle 48:** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Bicyclen **48c(H)**, **48g(H)**, **54c(H)** und **54g(H)** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$								$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$	
	C2	C3	C4	C5	C=S	BEt	Et(3)	Et(4)	NR		
<b>48c(H)</b> <sup>[a]</sup>	119.7 [390.7]	167.3 [39.1]	57.8 br [19.2]	62.3 [161.1]	225.7 [13.0]	8.2 br, 7.2	27.0 [15.1], 13.0	26.6 [66.8], 8.8	32.1	77.0 (4.7)	57.0 (1880)
<b>48g(H)</b> <sup>[b]</sup>	118.6 [413.4]	167.6 [44.7]	57.5 br [21.1]	62.4 [171.4]	227.1 [17.7]	8.3 br, 7.2	26.9 [15.5], 12.9	27.8 [72.1], 9.9	32.3	38.5 (4.2)	n.b.
<b>54c(H)</b> <sup>[c]</sup>	128.8 [386.4]	167.1 [39.4]	57.6 br [15.0]	64.9 [179.5]	226.4 [13.8]	45.2 [69.2], 29.5, 28.3, 27.0, 26.2, 24.4, 25.4br, 21.7 32.6, 9.9	34.3 [10.0], 9.9	32.7	53.8 (1.9)	59.7 (1840)	
<b>54g(H)</b> <sup>[d]</sup>	127.7 [408.4]	166.9 [43.5]	57.1 br	64.5 [192.3]	226.9 [14.4]	45.0 [73.9], 29.2, 28.2, 26.9, 25.9, 24.2, 25.3br, 21.6 32.6, 9.8	34.0 [11.0], 9.8	32.7	14.8 (4.3)	60.8 (1280)	

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.0 [352.4] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 14.4 [346.0] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 29.2 [n.m.] (4  $\text{CH}_2$ ), 27.3/27.6 [n.m.] (2  $\text{CH}_2$ ), 33.9(2  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (2  $\text{CH}_2$ ), 22.7 (2  $\text{CH}_2$ ); 14.1 (2  $\text{CH}_3$ ); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.2 [324.4]/14.8 [320.5] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 27.5 [29.6]/27.6 [30.9] ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 [66.8] ( $\text{CH}_2$ ); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.5 [363.8] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 14.3 [343.2] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), (2  $\text{CH}_2$ ), 26.5 [23.2]/ 26.7 [23.6] (2  $\text{CH}_2$ ), 34.0(2  $\text{CH}_2$ ), 31.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (4  $\text{CH}_2$ ), 22.6 (2  $\text{CH}_2$ ) 14.0 (2  $\text{CH}_3$ ); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.2 [337.8]/14.3 [314.9] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 27.5 [32.1]/27.6 [31.4] ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 [65.1] ( $\text{CH}_2$ ).



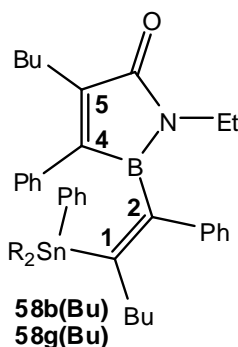
R'' = Et (**55**), Hex (**56**), Ph (**57**)

**Tabelle 49:** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die erhaltenen Bicyclen **55d(Bu)**, **56d(Bu)**, **57d(Bu)** und **56b(Bu)** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ]).

	$\delta^{13}\text{C}$									$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
	C2	C3	C4	C5	C=O	BEt	Et(3)	Et(4)	NR		
<b>55d(Bu)</b> [a]	134.7 [470.8]	161.1 [78.7]	55.9 br	55.9 [242.2]	188.9 [19.2]	6.9 br, 8.6	[a]	[a]	[a]	-7.1 (3.9)	48.7
<b>56d(Bu)</b> <sup>[b]</sup>	134.7 [470.4]	161.2 [79.0]	56.1 br	56.0 [242.8]	189.3 [19.7]	7.2 br, 8.9	[b]	[b]	[b]	-6.5 (4.5)	48.2
<b>57d(Bu)</b> <sup>[c]</sup>	135.3 [472.8]	160.9 [76.7]	56.4 br	54.0 [236.6]	188.3 [18.7]	7.4 br, 8.6	[c]	[c]	[c]	-6.8 (3.1)	46.2
<b>56b(Bu)</b> [d]	137.8 [393.2]	158.4 [67.4]	56.4 br [26.7]	53.8 [209.3]	189.1 [16.8]	7.3 br, 9.1	[d]	[d]	[d]	79.8 (17.6)	47.6

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.9/13.6/13.8 (3  $\text{CH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ), 15.4 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NEt}$ ), 22.9/23.4/24.0/25.2/29.4/30.9/32.7/35.5 (8  $\text{CH}_2$ ), 37.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{NEt}$ ), , die weiteren Signale wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet; [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 13.0/13.5/13.8 (3  $\text{CH}_3$ ), 15.0 [12.5] ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{N-Hex}$ ), 22.9/23.4 (2  $\text{CH}_2$ ), 24.0 [21.7] ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 [77.3] ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{N-Hex}$ ), 29.4 [14.7] ( $\text{CH}_2$ ), 30.3 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{N-Hex}$ ), 30.9 [24.1] ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{N-Hex}$ ), 32.7 [53.0] ( $\text{CH}_2$ ), 35.5 [13.2] ( $\text{CH}_2$ ), 40.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2$ ), die weiteren Signale wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet; [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 12.9/13.6/13.9 (3  $\text{CH}_3$ ), 15.1 [15.1] ( $\text{CH}_3$ ), 22.9/23.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 24.4 [22.3] ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 [77.4] ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 [15.2] ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 [23.4] ( $\text{CH}_2$ ), 32.7 [53.1] ( $\text{CH}_2$ ), 35.6 [18.6] ( $\text{CH}_2$ ), die weiteren Signale wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet; [d] in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet.

## Neue Alkenylstannane



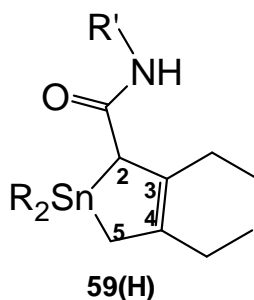
**Tabelle 50:**  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Daten für **58b(Bu)** und **58g(Bu)** in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K, Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in ( ) in Hz, Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz in [ ].

	$\delta^{13}\text{C}$						$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$	
	C2	C3	C4	C5	C=O	Sn-Ph	NR		
<b>58b(Bu)</b> <sup>[a]</sup>	156.5 [428.9]	147.9 br	151.2 br	144.4	180.0	140.8 [406.1], 136.8 [30.9], 127.9 [42.0], 128.3 [10.4]	35.8, 15.1	-83.3 (5.9)	46.5 (2400)
<b>58g(Bu)</b> <sup>[b]</sup>	154.3 [456.8]	148.1 br	151.5 br	144.7	180.1	140.1 [421.9], 136.6 [33.2], 128.3 [47.7], 128.4 [10.1]	35.7, 15.6	-118.5 (6.4)	45.6 (2200)

[a] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 10.9 [345.1]/11.1 [348.7] (Sn-Bu), 13.5 (CH<sub>3</sub>), 13.6 (CH<sub>3</sub>), 13.6 (CH<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>, NEt), 22.4 (CH<sub>2</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>) 27.4 [68.8] (CH<sub>2</sub>, Sn-Bu), 27.4 [67.4] (CH<sub>2</sub>, Sn-Bu), 29.1 [20.1] (2 CH<sub>2</sub>, Sn-Bu), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 32.3 [11.8] (CH<sub>2</sub>, C1), 35.6 [45.1] (CH<sub>2</sub>, am C1), 35.8 (CH<sub>2</sub>, NEt); 140.7 [83.9] (C-*i*, am C3), 136.9 (C-*i*, am C4), 128.8 (C-*o*), 128.7 [5.3] (C-*o*, am C3), 128.2 (C-*m*), 128.0 (C-*m*), 127.4 (C-*p*), 126.3(C-*p*). [b] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 12.2 [320.0]/12.5 [317.4] (CH<sub>2</sub>-Sn), 13.7 (CH<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>), 15.6 (CH<sub>3</sub>, NEt), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 27.8 [30.4] (CH<sub>2</sub>), 27.8 [30.7] (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 31.6 [46.8] (CH<sub>2</sub>), 32.4 [12.7] (CH<sub>2</sub>, am C1), 35.5 [47.6] (CH<sub>2</sub>, am C1), 35.7 (CH<sub>2</sub>, NEt); 140.7 [89.6] (C-*i*, am C3), 136.9 (C-*i*, am C4), 128.7 (C-*o*), 128.6 [5.5] (C-*o*, am C3), 128.1 (C-*m*), 128.1 (C-*m*), 127.4 (C-*p*), 126.4 (C-*p*).



Alkoholysprodukte

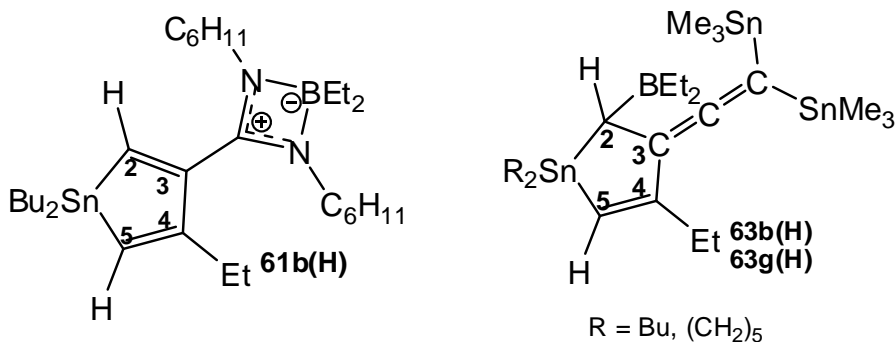


**Tabelle 51.** Gemessene  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für die mittels Alkoholys erhaltenen Stannol-3-ene **59a(H)**, **59b(H)** und der teildeutierten **59a(H)-D** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 296 K), Halbwertsbreiten  $h_{1/2}$  in Hz sind in Klammern gegeben ( ), Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, X)$  ( $X = ^{13}\text{C}, ^2\text{H}$ ) in Hz sind jeweils in eckigen Klammern gegeben [ ], Kopplungskonstanten  $^nJ(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$  in Hz sind jeweils in Schrägstrichen gegeben / /, Isotopeninduzierte chemische Verschiebungen  $^n\Delta^{1/2}\text{H}$  ( $^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}$ ) in ppb sind jeweils in umgekehrten Schrägstrichen gegeben \ \, wobei eine tieffrequente Verschiebung des schwereren Isotopomeren mit negativem Vorzeichen markiert ist).

	$\delta^{13}\text{C}$								$\delta^{119}\text{Sn}$
	C2	C3	C4	C5	C=O	Et(3)	Et(4)	NR'	
<b>59a(H)</b> <sup>[a]</sup>	44.1 [211.3]	144.1 [10.7]	136.1 [20.7]	18.4 [323.9]	174.9 [15.5]	28.0 [57.5], 13.4	25.8 [38.8], 13.3	34.0, 15.5	71.9 (12.9)
<b>59a(H)-D</b> <sup>[b]</sup>	43.9 [211.6] \-191.3\	143.9 [10.2] \-216.1\	135.9 [20.6] \-112.8\ 135.9 [20.7] \-164.8\	17.9 [336.6] /20.3/ \-449.7\ [20.7] \-164.8\	174.7 [15.6] \-196.7\ [20.7] \-164.8\	27.9 [56.9] \-143.1\ 27.9 \-167.4\ [57.5], 13.3 \-130.4\	25.7 [38.0] \-140.7\ 13.1 \-131.2\	33.7 \-267.2\ 15.4 \-145.1\	72.1 [5.8] \168.4\ 71.7 [4.0] \-262.9\
<b>59b(H)</b> <sup>[c]</sup>	43.2 [181.3]	144.3 [7.8]	136.2 [17.4]	16.6 [284.1]	175.1 [13.4]	28.1 [50.7], 13.3	25.8 [34.4], 13.2	34.1, 15.4	64.6 (5.7)
<b>59d(H)</b> <sup>[d]</sup>	44.5 [236.4]	143.6 [13.9]	170.1 [12.4]	17.7 [348.1]	173.6 [15.2]	28.0 [61.3], 13.4	25.6 [43.2], 13.2	34.0, 15.3	-25.9 (5.6)

[a] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -8.8 [328.4]/-10.1 [335.4] ( $\text{Sn-CH}_3$ ); [b] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: -8.9 [327.9] \-167.7\, -8.9 [327.2] \-186.6\, -10.2 [335.5] \-140.2\, -10.3 [334.8] \-157.9\ ( $\text{Sn-CH}_3$ ); [c] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 10.8 [334.9] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 11.4 [329.1] ( $\text{Sn-CH}_2$ ), 28.8 [24.0]/29.0 [21.5] ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 [52.2] ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 [58.5] ( $\text{CH}_2$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ); [d] andere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: 128.4 [53.3], 128.6 [53.1], 129.1 [11.4], 129.3 [12.3], 136.3 [37.5], 136.8 [38.8], 137.2 [543.5], 137.9 [500.5].

Weitere Umsetzungen



**Tabelle 52:** <sup>119</sup>Sn-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Daten für **61b(H)**, **63b(H)** und **63g(H)** in CDCl<sub>3</sub><sup>[a]</sup> bei 296 K, Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C) sind in Hz in [ ], Halbwertsbreiten h<sub>1/2</sub> sind in Hz in ( ).

	R <sub>2</sub> Sn	C2	C3	C4	C5	BEt <sub>2</sub>	Et	δ <sup>119</sup> Sn	δ <sup>11</sup> B
<b>61b(H)</b> [a,b]	13.5 [358.9], 26.7 [51.5], 29.3 [24.6] 11.6	137.1 [343.7]	158.8 [42.1]	150.2 [59.6]	122.8 [410.3]	14.1 br, 13.9 br, 10.0, 10.3	27.5, 12.6	3.6 (4.2)	11.6 (1820)
<b>63b(H)</b> [a,c]	13.8 [329.7]/ 12.2 [326.2], 26.9 [56.4]/ 27.1 [57.7], 29.0 [20.9]/ 29.2 [20.6] 13.7/13.6	42.7 br [47.0] [20.8]	95.3 [66.9] [16.7]	165.3 [40.1] [34.3]	117.0 [406.5] [26.0]	16.6 br, 9.2	36.6 [118.1] [141.2], 9.1	72.4, 1.9, -13.5	76.8 (2140)
<b>63g(H)</b> [a,d]	12.8 [322.1]/ 14.8 [325.0], 28.2[30.3]/ 28.3 [30.3, 31.6 [56.1]	43.5 br [44.6] [20.3]	94.8 [66.1] [16.8]	165.5 [44.5] [33.7]	115.9 [422.6] [25.8]	16.4 br, 9.2	30.3 [113.1] [139.8], 8.9	32.2, 2.5 -12.2	73.2 (2070)

[b] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: 25.6 (CH<sub>2</sub>), 24.6 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 53.9 (CH-N), 164.7 [67.3] (C(NCyHex)<sub>2</sub>B); δ <sup>119</sup>Sn für **61b(H)**'=60.8; δ <sup>11</sup>B für **61b(H)**'=53.4; [c] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: -7.6 [334.9] (Me<sub>3</sub>Sn), -7.4 [335.0] (Me<sub>3</sub>Sn), 80.0 [286.0] [257.5] (=CSn<sub>2</sub>), 206.6 [51.9] [46.8] [34.1] (=C=); [d] andere <sup>13</sup>C-NMR-Daten: -7.5 [335.0] (Me<sub>3</sub>Sn), -7.3 [337.8] (Me<sub>3</sub>Sn), 80.0 [280.8] [253.7] (=CSn<sub>2</sub>), 206.0 [54.5] [45.1] [34.1] (=C=).

*The secret's out, now I've got a reason to shout out loud.*

The Donnas 2007

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher weder an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde.

Bayreuth, 15.12.2010

---

Peter Thoma